

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация процесса получения изобутилена
дегидрированием изобутана »

Студент

А.Ф Дедуля

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., Ю.Н.Орлов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 54 с., 12 рисунков, 7 таблиц, использовано 23 источника, 5 л. графического материала.

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ББФ, ИЗОБУТАН-ИЗОБУТИЛЕНОВАЯ ФРАКЦИЯ, КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРИРОВАНИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Цель работы: модернизация установки производства бутан-бутиленовой фракции ООО «СИБУРТольятти».

Графическая часть работы выполнена на 5 листах и включает в себя технологическую схему процесса дегидрирования, реактор дегидрирования, химизм процесса, таблица материального баланса,

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса дегидрирования бутановой фракции, химизм, механизм и кинетика процесса.

В технологической части проведен анализ существующей технологии дегидрирования ББФ. Описаны возможности модернизации процесса. Выбран способ модернизации.

В расчетной части приведены расчеты материального и теплового балансов для действующей и проектируемой установок.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	5
1.2 Физико-химические основы процесса.....	6
1.2.1 Катализаторы процесса дегидрирования изобутана.....	9
1.2.2 Механизм процесса дегидрирования.....	11
1.2.3 Кинетика процесса дегидрирования.....	14
2 Характеристика сырья и продуктов процесса.....	18
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	20
2.1 Описание технологической схемы.....	20
2.2 Аналитический контроль производства.....	28
2.3 Возможности модернизации процесса.....	29
2.3.1 Смесь мелкодисперсных алюмохромовых катализаторов.....	29
2.3.2 Катализатор с низким содержанием оксида хрома.....	32
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	38
3.1 Материальный баланс существующей установки.....	38
3.2 Тепловой баланс существующей установки.....	42
3.1 Материальный баланс модернизированной установки.....	47
3.2 Тепловой баланс модернизированной установки.....	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	51
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	52

ВВЕДЕНИЕ

В качестве сырья промышленных процессов синтеза полиизобутиленов, бутилкаучуков и изопрена может быть выбран как чистый изобутилен (99,9% изобутилена), так и изобутан-изобутиленовая фракция или фракция углеводородов C₄.

Источниками изобутилена могут служить изобутан, содержащийся в природных газах, газы крекинга и пиролиза нефти и содержащиеся в них н-бутан и н-бутилены, а также изобутиловый спирт.

Наиболее освоенным в промышленности методом получения изобутилена является каталитическое дегидрирование изобутана.

Целостное количество производимых олефинов C₄ в Российской Федерации, получаемые процессами дегидрирования составляет в год 600-700 тыс.т. Мировая промышленность использует разные вариации удаления C₄-парафинов. Разница в процессах заключается в различном аппаратурном оформлении, а также в различной природе используемых катализаторов. Большое число процессов основано на катализаторе в качестве носителя, которого используется оксид алюминия - Al₂O₃, а активная фаза оксид хрома — Cr₂O₃.

В России порядка десяти заводов в качестве кипящего слоя используют изобутан, н-бутан и изопентан в процессе дегидрирования на катализаторе оксида алюминия нанесенного на оксид хрома.

Актуальная задача промышленности это развитие процессов дегидрирования, а именно увеличение выхода олефинов и селективность процесса.

Целью бакалаврской работы является модернизация установки производства бутан-бутиленовой фракции.

В процессе работы были выделены следующие задачи:

- 1) Изучить основы процесса каталитического дегидрирования углеводородов, в частности изобутана;
- 2) Проанализировать существующую технологию каталитического дегидрирования изобутана, реализованную на производственной площадке ООО «СИБУРТольятти»;
- 3) Выявить возможности модернизации процесса с целью повышения выхода и качества целевого продукта;
- 4) Выбрать способ модернизации и произвести соответствующие расчеты, подтверждающие правильность выбора.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изобутилен производят из газов крекинга, абсорбция на умеренно разбавленной серной кислоте это достаточно старый процесс. В качестве моноолефина в реакции с серной кислотой используют изобутилен. В итоге образуется трет-бутил серная кислота, которую снова преобразовывают в изобутилен.

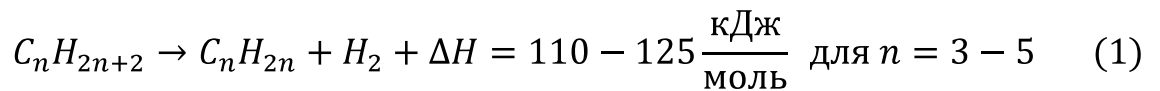
Каталитическая дегидратация изобутилового спирта является достаточно новым способом получения изобутилена. Сырье для процесса получают при высоком давлении из окиси углерода и водорода. Условиями дегидратации это температура - 360°C и умеренно повышенное давление в качестве катализатора используют активную окись алюминия. Агрегат процесса такой же, как и для дегидратации этилового спирта. Целевой продукт - изобутилен с 98%-ой концентрацией.

В странах, где большое количество природного газа, изобутилен производят из него. Состав природного газа изменяется в зависимости от месторождения достаточно сильно. В своём составе он имеет непредельные углеводороды такие как: метан, пропан, этан, н-бутан и изобутан, пентаны и небольшое количество высших углеводородов. Выделяющиеся при высокотемпературной переработке нефти газы крекинга, противоположно, содержат высокий процент (до 55%) ненасыщенных углеводородов, главным образом бутиленов и бутадиена. При низких температурах фракционирования или в процессе селективной абсорбции из природного газа добывают отдельные фракции, которые подвергаются дальнейшей переработке. Изобутилен производят либо из так называемого чистого бутана либо из бутановой фракции, в частности из смеси обоих бутанов. Технический изобутан преобразуют только методом дегидрирования либо пиролитического с температурой $500\text{—}600^{\circ}\text{C}$, либо каталитического. Недостатком первого варианта, являются побочные реакции, в результате которых образуются другие углеводороды. Этот недостаток можно

компенсировать использованием катализатора, в виде окиси хрома на силикагеле, дегидрирование протекает селективно и при меньшей температуре (350—450°C), а также наблюдается меньший выход побочных продуктов.[1]

1.2 Физико-химические основы процесса

Процесс дегидрирования парафинов является обратимым, протекающим с поглощением большого количества теплоты и увеличение объема реакционной массы за счет выделения водорода согласно следующему уравнению химической реакции (1):



Согласно данным рис. 1, для низших алканов процесс дегидрирования возможен в диапазоне температур от 300 до 900°C.

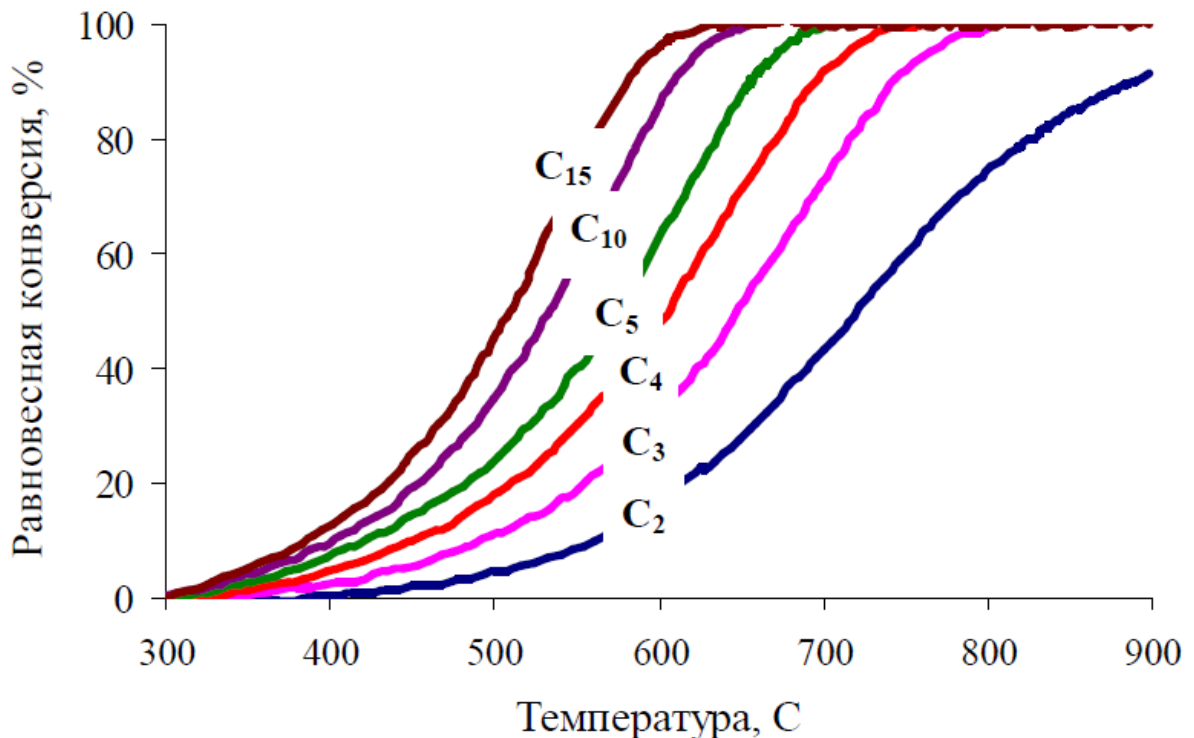


Рисунок 1 – Конверсия углеводородов в процессе дегидрирования в зависимости от температуры (давление 1 атм)

Связь С-С в молекуле изобутана обладает энергией, которая меньше энергии связи С-Н на 100-120 кДж/моль. Из-за этого в случае подвода избыточной энергии в системе наблюдается рост числа реакции крекинга.

Обеспечение требуемой скорости процесса и предотвращение реакций крекинга возможно благодаря использованию в процессе катализаторов.

Дегидрирование изобутана в промышленных масштабах осуществляется с использованием алюмохромового катализатора и поддержанием температуры процесса в пределах от 820 до 850К (давление близкое к атмосферному). В таких условиях в продуктах реакции содержатся около 45 % изобутилена, 5% углеводородов С₁-С₃ (реакции крекинга), 0,4% бутилена (образуется согласно реакциям изомеризации). Катализатор в процессе дегидрирования загрязняется образующимся на его поверхности коксом (около 1,5% масс.).

Основные и побочные реакции дегидрирования изобутана представлены на рис. 2.

Основными реакциями процесса - помимо целевой - являются реакции крекинга и коксообразования. Наличие последних требует включения в технологическую схему процесса блока регенерации катализатора. Данный процесс проводится в интервале температур от 920 до 940К с применением топливного газа и кислорода воздуха.

Процесс дегидрирования изобутана характеризуется недостаточной конверсией за один проход. В связи с этим в промышленности процесс осуществляют путем возврата непрореагировавшего изобутана в реакторный блок.

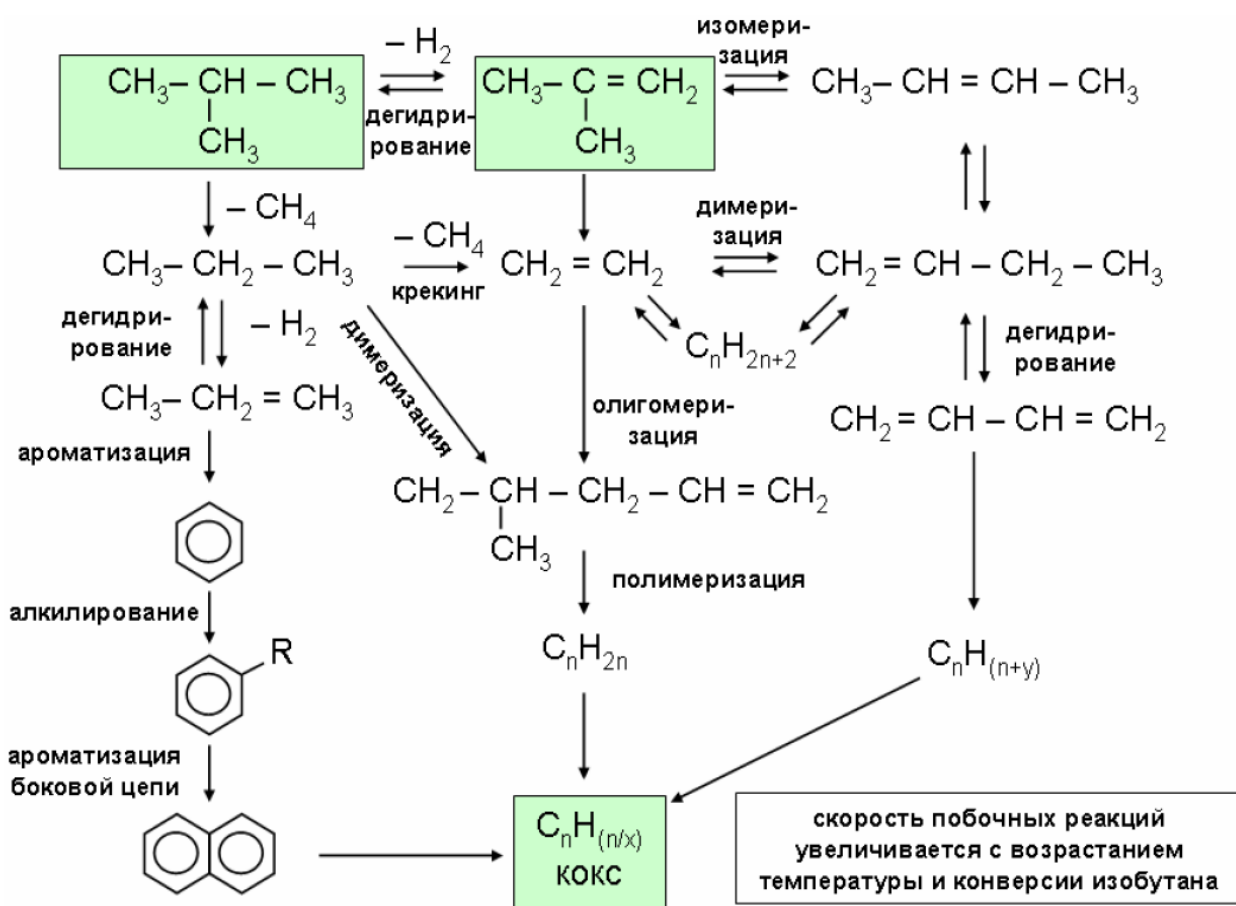


Рисунок 2 – Химические превращения процесса дегидрирования изобутана

В процессе получения изобутилена из изобутана выделяется большое количество водорода, что значительно увеличивает объем реакционной смеси. В таких условиях для повышения конверсии исходного сырья требуется снижение давления внутри системы. В промышленных масштабах это осуществляется путем создания вакуума в реакционной зоне или же введения инертного составляющего [2].

В работе [3] описываются результаты моделирования процесса дегидрирования низших алканов с помощью программы «NYSIS». Результаты исследований заключаются в выводах о существенном влиянии соотношения компонентов исходной смеси на выход целевого продукта. Определено, что каждый из углеводородов, входящих в состав исходной смеси, может выступать в качестве разбавителя, тем самым сдвигая равновесие системы в сторону продуктов реакции, и в то же время в качестве

поставщика атома водорода – смещение равновесия в сторону исходных компонентов.

В табл. 1 приведена зависимость конверсии изобутана от содержания компонентов в сырье процесса.

Таблица 1 – Зависимость равновесных степеней превращения изобутана в изобутилен от температуры и состава исходной смеси

Состав исходной смеси, об. %				Равновесная степень превращения изобутана в изобутилен, %				
i-C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₈	H ₂	CH ₄	540	560	570	580	590
100	-	-	-	43,9	55,5	60,3	64,5	68,1
50	-	50	-	34,3	44,2	49,0	54,0	58,4
50	50	-	-	52,2	60,1	63,6	67,1	70,5
50	-	-	50	57,5	65,5	69,1	72,5	57,8
5	-	-	95	87,7	-	92,9	-	95,0

1.2.1 Катализатор процесса

Вещества, которые применяются в ходе дегидрирования парафинов, можно расположить на три группы:

- 1) металлы VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) и IB подгруппы (Cu, Ag) Периодической системы, а также смеси этих металлов;
- 2) оксиды металлов (MgO, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, VO_x);
- 3) сложные оксидные и сульфидные катализаторы, которые содержат в себе смеси оксидов (медь- и цинкхромоксидные CuO·Cr₂O₃ и ZnO·Cr₂O₃, кобальтмолибденоксидные CoO·MoO₃, никель- и кобальтвольфрамoxidные NiO·WO₃, CoO·WO₃) или сульфидов.

Катализатор, имеющий в качестве активного компонента платину, используется в реакциях дегидрирования легких парафинов. Данные процессы: «Olefex», «STAR» и «PDH» [4]. Процесс «Olefex» при дегидрировании алканов (пропана и изобутана) протекает в последовательных

адиабатических реакторах с промежуточным подводом тепла между ступенями и движущимся слоем шарикового катализатора, который состоит из платины и олова, в свою очередь покрывают алюмооксидный носитель. В обогреваемых трубчатых реакторах с платиной и оловом, которые являются катализаторами и нанесены на алюмоцинковую или алюмомагниеую шпинель, протекает процесс дегидрирования парафинов «STAR» Процесс «PDH» также осуществляется на платиновом катализаторе, покрывающим алюмомагниеую шпинель.

Многие катализаторы, имеющие в структуре тяжелые металлы I, II и VIII групп Периодической системы, бесполезны в дегидрировании парафинов, по той причине, что при больших температурах возрастает скорость реакции крекинга углеводородов. Выявлено то, что оксиды марганца и хрома наиболее эффективно адсорбируют молекулярный водород, кислород, окись углерода, насыщенные и ненасыщенные углеводороды и другие газы. Данный факт подтвержден исследованием зависимости активности и селективности катализаторов дегидрирования от энергии связи активного компонента с водородом и углеродом [5].

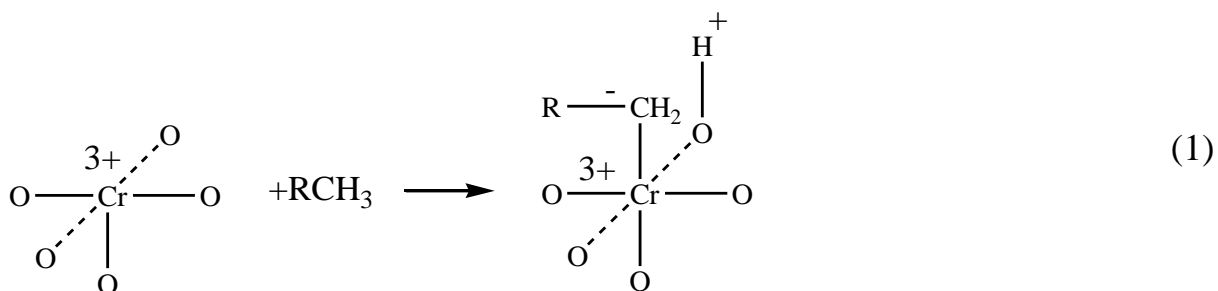
Проводя эксперименты по дегидрированию углеводородов на различных катализаторах, из систематизированных данных можно сделать вывод, что эффективными катализаторами дегидрирования C₃-C₅-парафинов являются оксиды переходных металлов VI группы периодической системы.

По выводам технико-экономических показателей, по стоимости катализатора, его расходу, энергетическим затратам на тонну получаемого продукта, активности и селективности процесса, наиболее лучшими являются катализаторы носителем которых являются оксид алюминия, с нанесенным на него активным оксидом хрома. В качестве носителей хромовых катализаторов также могут быть использованы оксиды кремния, циркония, титана, церия, магния, алюмоцинковая и алюмомагниеая шпинели и другие соединения. Преимущества алюмооксидного носителя по сравнению с вышеуказанными носителями заключаются в высокой удельной

поверхности, теплоемкости, механической прочности, устойчивости пористой системы до температуры 900°C.

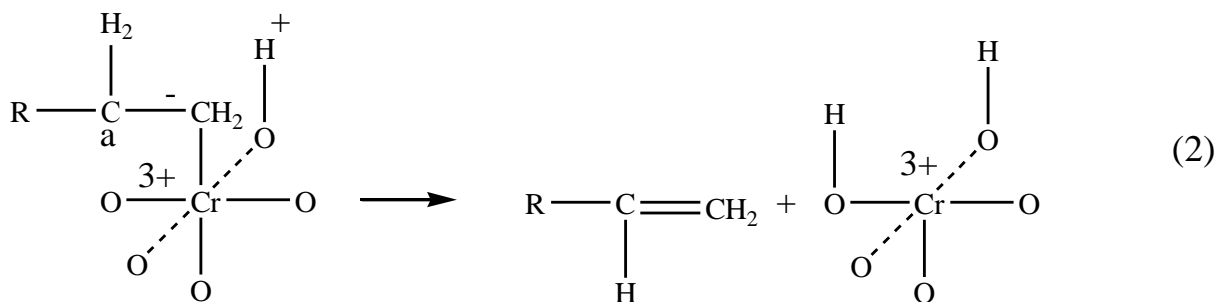
1.2.2 Механизм процесса

В научной литературе исследуют два механизма каталитической реакции дегидрирования парафинов на хромовом катализаторе. В представленных ситуациях активным центром может быть координационно-ненасыщенный ион Cr^{3+} . Первоначальный этап каталитического дегидрирования представляет собой адсорбцию молекулы парафина на центре Cr^{3+} с образованием октаэдрически координированной формы последнего. Одновременно разрываются связи C-H и образуются связи между образовавшимся углеводородным фрагментом и ионом Cr^{3+} . Обычно литературные источники придерживаются гетеролитического механизма процесса дегидрирования. По данному принципу при адсорбции молекулы парафина на Cr^{3+} происходит поляризация одной из C-H связей, парафин диссоциирует на протон, который образует связь с кислородом, и отрицательно заряженный ион R-CH_2^- , образующий донорно-акцепторную связь с Cr^{3+} из-за своей p-электронной пары и пустой d_{z^2} -орбитали трехвалентного хрома:



При последующем взаимодействии d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей иона Cr^{3+} , на которых находится по одному электрону, с разрыхляющей орбиталью связи C-H в альфа-положении по отношению к отрицательно заряженному атому

углерода происходит перенос электрона на атом водорода и образуется гидрид-ион H^- :



Свободная p-орбиталь, которая образуется на атоме углерода в альфа-положении, вступает в связь с электронной парой p-орбитали атома углерода, связанного с ионом Cr^{3+} , образуется двойная связь в адсорбированном углеводородном фрагменте, после чего происходит десорбция образованного олефина.

В работе [11] представленный выше механизм был изучен с помощью методов квантово-химического моделирования применительно к реакции дегидрирования этана на катализаторе Cr-SiO_2 . Схема реакции дегидрирования этана приведена на рис. 3. На основе расчетов свободной энергии различных стадий процесса дегидрирования установлено, что перенос водорода, находящегося в альфа-положении к иону хрома, является лимитирующей стадией.

Альтернативный механизм, предложенный в работе [11] в связи с рассчитанными свободными энергиями, благодаря которому активация связи C-H происходит на гидрид-хромовом комплексе, сформировавшемся по реакции 4 (рис. 3). Особенным отличием данного механизма является то, что в реакции метатезиса C-H-связи молекулы этана появляются связи H-H и Cr-C, а ограничивающей ступенью является активация связи C-H. В данном механизме остаётся на уровне высокорекреационный гидрид-хромовый центр, без образования стабильного хромового центра, в котором хром ковалентно имеет связь с тремя кислородными лигандами. Наличие следов влаги понижает реакцию дегидрирования по гидридному механизму.

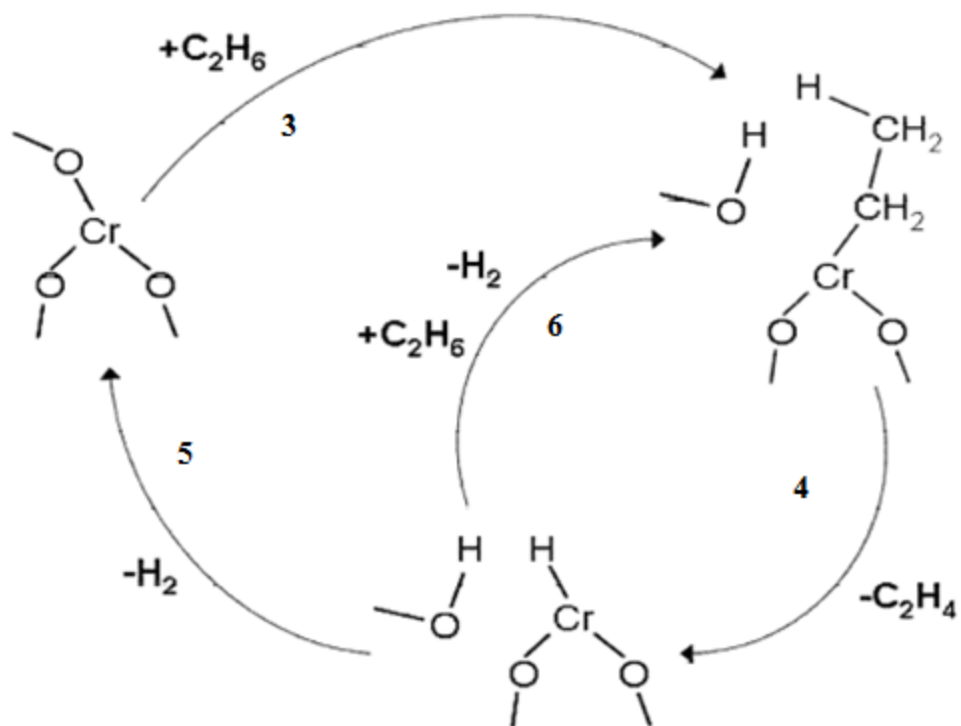
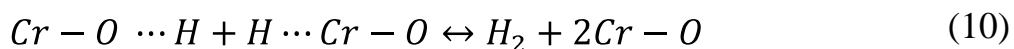
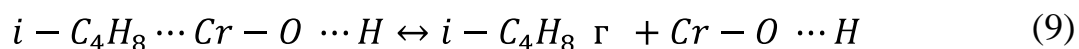
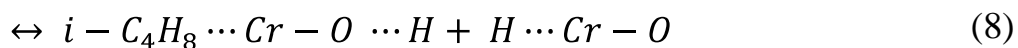
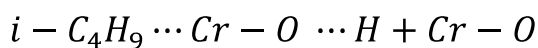
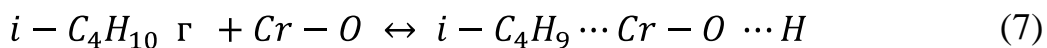


Рисунок 3 – Схема дегидрирования этана на катализаторе Cr-SiO₂

Предполагается, что оба заявленных механизма имеют смысл в процессе дегидрирования. Условия тепловой обработки катализатора в ходе приготовления и использования оказывают влияние на геометрические напряжения в ионе Cr³⁺, обусловленные разными значениями углов между связями Cr-O в ионе Cr(O-)₃ от угла 120°С, и, следовательно, на высокоэффективный механизм дегидрирования [11].

Исследования процесса дегидрирования изобутана со стороны кинетики подходом Лэнгмюра-Хиншелвуда подтверждают протекание дегидрирования парафина по механизму его адсорбции на одном активном центре и последующей поверхностной реакции с участием двух центров:



1.2.3 Кинетика процесса

При описании процесса дегидрирования изобутана изучены различные его механизмы и изобретенные на их основе кинетические модели.

Учитывая обратимость реакции $i\text{-C}_4\text{H}_{10}(\text{г}) \leftrightarrow i\text{-C}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$, степенное выражение для скорости дегидрирования, имеет вид:

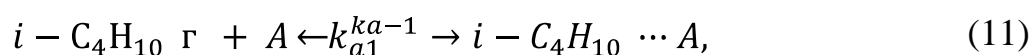
$$r_{\text{дег}} = k_{\text{дег}} \cdot P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} - \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot P_{\text{H}_2}}{K_p} \quad (2)$$

где $P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}, P_{\text{C}_4\text{H}_8}, P_{\text{H}_2}$ - парциальные давления изобутана, изобутилена и водорода соответственно;

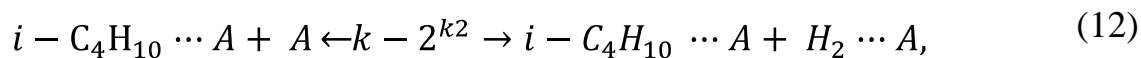
K_p – константа равновесия реакции.

В работе [6] указано, что для произведения процесса дегидрирования парафинов наиболее соответствующими являются кинетические модели, которые образуются с применением подхода Ленгмюра-Хиншельвуда на основе механизмов, учитывающих в качестве первоначальной стадии хемосорбцию изобутана на поверхностных активных центрах.

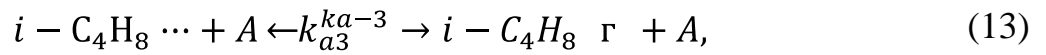
В итоге предложен механизм дегидрирования, соответственно чему молекула изобутана подвергается адсорбции на активном центре катализатора без разрыва связи С-Н (реакция 11), после чего происходит поверхностная реакция в виде отрыва вторым активным центром от молекулы изобутана двух атомов водорода с одновременным образованием молекулы водорода (реакция 12). Десорбция молекул изобутилена и водорода являются последними этапами цикла дегидрирования (реакции 13 и 14).



$$b_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{k_{a1}}{k_{a-1}} \quad (3)$$



$$K^* = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (4)$$



$$b_{C_4H_8} = \frac{k_{a3}}{k_{a-3}} \quad (5)$$



$$b_{H_2} = \frac{k_{a4}}{k_{a-4}} \quad (6)$$

Изобутан, изобутилен и водород подаются на хемосорбцию на одинаковых активных центрах именно в данном механизме. В примере лимитирующей стадии описывается адсорбция молекулы изобутана (реакция 3) выражение скорости дегидрирования в данном случае принимает вид:

$$r_{\text{дег}} = \frac{k_{\text{дег}} \cdot P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{K_p}}{1 + K_{C_4H_8 \cdot H_2} \cdot P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2} + b_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} + b_{H_2} \cdot P_{H_2}} \quad (7)$$

где $b_{C_4H_{10}}$, $b_{C_4H_8}$, b_{H_2} – коэффициент адсорбции изобутана, изобутилена и водорода соответственно;

$$K_{C_4H_8 \cdot H_2} = \frac{b_{C_4H_8} \cdot b_{H_2}}{K'} - \text{комбинированная константа равновесия.}$$

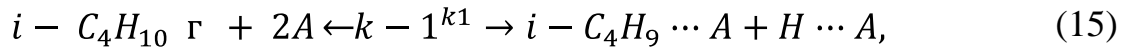
Если поверхностную реакцию (12) рассматривать как лимитирующую стадию, то при меньшей степени нанесения на поверхность катализатора молекул изобутана, обретаем следующую кинетическую зависимость:

$$r_{\text{дег}} = \frac{k_{\text{дег}} \cdot P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{K_p}}{1 + b_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} + b_{H_2} \cdot P_{H_2}^2} \quad (8)$$

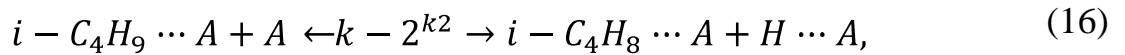
Десорбция изобутилена и водорода не подлежит рассмотрению в качестве лимитирующих стадий, так как в процессе [7] каталитическими исследованиями с использованием веществ с мечеными атомами установлено, что процессы десорбции изобутилена и водорода являются равновесными.

В работе [8] представлен механизм последовательного отрыва двух атомов водорода от молекулы бутана. На начальном этапе каталитического цикла при хемосорбции изобутана разрывается связь С-Н, образуются адсорбированные интермедиаты - изобутильный радикал и атом водорода

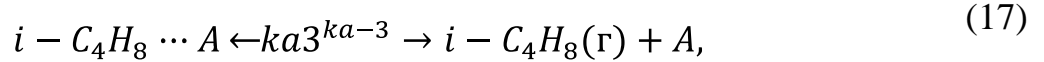
(реакция 15). Затем при участии третьего активного центра разрывается связь С-Н в α -положении к атому углерода, взаимодействующему с поверхностью; образуется адсорбированный изобутилен (реакция 16). Конечными стадиями цикла являются десорбция молекулы изобутилена (реакция 17), рекомбинация атомов водорода, сопровождающаяся десорбцией молекулы водорода (реакция 18).



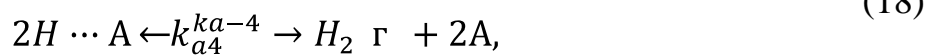
$$K^{\wedge} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad (9)$$



$$K^{\wedge\wedge} = \frac{k_2}{k_{-2}}, \quad (10)$$



$$b_{C_4H_8} = \frac{k_{a3}}{k_{a-3}}, \quad (11)$$



$$b_{H_2} = \frac{k_{a4}}{k_{a-4}}, \quad (12)$$

Если ориентироваться на адсорбцию изобутана (уравнение 15), то имеем кинетическую модель:

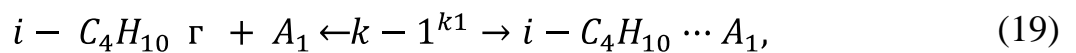
$$r_{\text{дег}} = \frac{k_{\text{дег}} \cdot P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{K_p}}{1 + K_{C_4H_8 \cdot H_2} \cdot P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}^{0.5} + b_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} + b_{H_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}^{0.5} \cdot 2} \quad (13)$$

где $K_{C_4H_8 \cdot H_2} = \frac{b_{C_4H_8} \cdot b_{H_2}^2}{K''}$ - комбинированная константа равновесия.

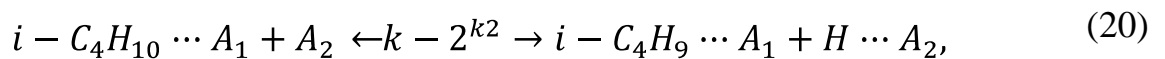
Если наиболее медленно протекающей является поверхностная реакция отрыва второго атома водорода и образования изобутилена (16), получаем следующую зависимость скорости от парциального давления компонентов:

$$r_{\text{дег}} = \frac{k_{\text{дег}} \cdot P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{K_p}}{b_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} \left(1 + b_{C_4H_8} P_{C_4H_8} + b_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K' \cdot P_{C_4H_{10}} \right) b_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}} \quad (14)$$

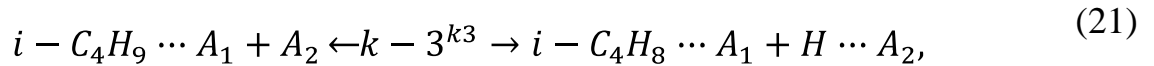
Другой механизм дегидрирования изобутана, состоит из нескольких стадий: первая - хемосорбция не разрывая связь С-Н на активном центре A_1 (реакция 19), второй и третьей отрыв первого (реакция 20) и второго атома водорода (реакция 21) с их хемосорбцией на центрах A_2 отличных от центра A_1 соответственно [9]. Заключительная стадия цикла дегидрирования также являются десорбция изобутилена, одновременная перестановка атомов и десорбция молекулы водорода.



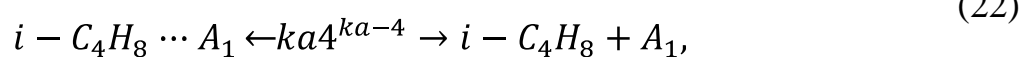
$$b_{C_4H_{10}} = \frac{k_{a1}}{k_{a-1}}, \quad (15)$$



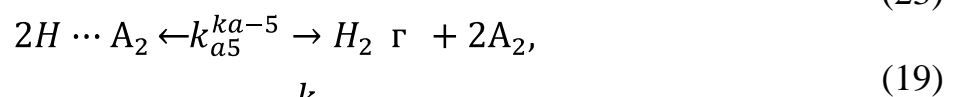
$$K^{\setminus} = \frac{k_{-2}}{k_2}, \quad (16)$$



$$K^{\setminus\setminus} = \frac{k_{-3}}{k_3}, \quad (17)$$



$$b_{C_4H_8} = \frac{k_{a4}}{k_{a-4}}, \quad (18)$$



$$b_{H_2} = \frac{k_{a5}}{k_{a-5}},$$

Если поверхностная реакция отщепления атома водорода (19) является лимитирующей стадией, то имеем выражение для скорости дегидрирования:

$$r_{\text{дег}} = \frac{k_{\text{дег}} \cdot P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{K_p}}{1 + b_{C_4H_{10}} \cdot P_{C_4H_{10}} + K'' \cdot b_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} \cdot b_{H_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}^{0.5} + b_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8}} \cdot \frac{1}{1 + b_{H_2}^{0.5} \cdot P_{H_2}^{0.5}} \quad (20)$$

Последнее уравнение наиболее полно описывает процесс дегидрирования.

1.2 Характеристики сырья и продуктов процесса

Характеристики сырья процесса представлены в табл. 2 [10]

Таблица 2 – Сырье процесса

<i>№№ п/п</i>	<i>Наименование сырья, материалов, полупродуктов</i>	<i>Регламентируемые показатели</i>	<i>Н о р м а</i>	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	
3.1.	Изобутановая фракция Марка «А», высшая	1. Углеводородный состав, %, масс.	<u>Норма по маркам</u> высшая А	
		- сумма углеводородов C ₁ -C ₂	Не нормируется	
		- пропан, не более	1,3	1,5
		- изобутан, не менее	98,0	97,0
		- сумма бутиленов, не более	0,5	0,5
		- нормальный бутан, не более	0,7	2,0
		- сумма углеводородов C ₅ и выше	отс	отс
		2. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,005	0,005
3.2.	Изобутан Марки А, Б	1. Углеводородный состав, %, масс.	<u>Норма по маркам</u> А Б	
		- сумма углеводородов C ₁ -C ₂	Не нормируется	
		- пропан, не более	1,3	1,5
		- изобутан, не менее	98,0	97,0
		- сумма бутиленов, не более	0,5	0,5
		- нормальный бутан, не более	0,7	2,0
		- сумма углеводородов C ₅ и выше	отс	отс
		2. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,005	0,005
3. Содержание свободной воды и щелочи	отс	отс		

Продолжение таблицы 2.

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
3.3.	Изобутан-возврат-ректификат (дистиллят К-107 отделения И-3 установки И-3-9)	Углеводородный состав, % масс: - сумма нормального бутана и нормальных бутиленов	не регламентируется
		- тяжелый остаток	не более 0,2

Получаемая фракция содержит в себе фракцию C₃, изобутилен и н-бутилены, остаточное количество непрореагировавших бутана и изобутана,

Требования к качеству получаемой фракции приведен в табл. 3.

Таблица 3 – Показатели качества изобутан-изобутиленовой фракции [10]

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма по сортам</i>	
	<i>высший</i>	<i>первый</i>
Компонентный состав, % масс:		
- легколетучие углеводороды до C ₃ включительно, не более	0,5	3,0
- изобутилен, не менее	47,0	40,0
- н-бутилены, не более	1,0	4,0
- бутadiен-1,3, не более	0,1	0,3
- углеводороды C ₅ и выше, не более	отс	0,3
Содержание свободной воды	отс	отс
Массовая доля общей серы, %, не более	0,007	0,007

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Описание технологической схемы дегидрирования изобутана ООО «СИБУРТольяти»

Дегидрирования изобутана в процессе проходит в условиях, где температура держится на 530-600°C, давление не больше 0,65 кгс/см² (0,065 МПа), в “кипящем” слое алюмохромкалиевого катализатора ИМ-2201М, ИМ-2201, КДМ-М.

Изобутановая фракция или сырец и изобутановая фракция (возврат) отдельными потоками из отделения Д-1а или отделения И-1 отправляются на установку БК-2. После взаимодействия двух потоков изобутановая фракция (шихта) идёт в сепаратор О-2.

Из О-2 сепаратора шихта направляется в испарители Т-3/І,ІІ, где испаряется паром, подающимся в межтрубное пространство испарителей. После отделения от капель унесенной жидкости в сепарирующей части аппарата О-2 пары направляются в закалочные змеевики реактора, в котором происходит нагрев до температуры 200-300°C, при этом охлаждается контактный газ, который выходит из «кипящего» слоя реактора, не допуская крекинг целевого продукта. Пары углеводородов из закалочных змеевиков реактора направляются в трубчатую печь Пч-4/І,ІІ, в которой перегреваются дымовыми газами до температуры 450-570°C. Данные газы образуются при сгорании природного газа или жеаб газа. Абгаз идёт через сепаратор О-87 и подогреватель Т-102 перед подачей в печь, в которой отделяется влага.

Пары абгаза помимо этого перегреваются и подаются в качестве топлива в вихревые горелки печей Пч-4/І, ІІ из-за подачи водяного пара в межтрубное пространство аппарата Т-102

Образующийся во время сгорания природного газа, абгаза дымовой газ омывает радиантный и конвекционный змеевики печи Пч-4 и, нагревая проходящие по змеевикам пары изобутана, высвобождаются в атмосферу через боров печи и трубу. В радиантную часть печи подается пар для

продувки внутреннего пространства печи перед ее розжигом. В линию сырья подается азот (ингаз) для продувки змеевиков печи перед пуском.

Предполагается, что возможно подключение второй печи Пч-4 отключенного блока для перегрева паров изобутана и подачи их по переключке в один реактор. В данной ситуации пары изобутана после змеевиков закаливающего блока по переключке подаются на печи Пч-4/І, 4/ІІ, откуда после перегрева до заданной температуры, поступают в реактор Р-5 работающего блока через распределитель сырья, который находится внизу реактора под «кипящий» слой катализатора.

Установка обладает двумя реакторными блоками. В эксплуатации находится один.

Пары изобутана в реакторе Р-5 повышаются в сторону текущего вниз по 10 секционированным решеткам катализатора, который находится в псевдооживленной форме. Во время взаимодействия с катализатором превращается в дегидрирование изобутана. Процесс дегидрирования является эндотермическим, т.е. с поглощением тепла. Тепло подводится вместе с парами сырья из печи и катализатором, который поступает из регенератора Р-14.

После прохождения двухступенчатых циклонов, контактный газ проходит очистку от катализаторной пыли, увлекаемой контактным газом, и отправляется в трубную часть котла-утилизатора Т-7, в котором идет охлаждение при испарении водяного конденсата, который подается в межтрубное пространство котла-утилизатора. Циклоны расположены в верхней части реактора. Катализаторная пыль сыпется на верхнюю решетку реактора по мере прибавления через стояки циклонов.

Проходя котел-утилизатор Т-7 контактный газ через мелкодисперсный катализатор, пыль оседает на стенках трубок котла, что ухудшает теплопередачу и повышается температура газа. Небольшое количество горячего катализатора из линии перетока в поток контактного газа подается в

головку котла-утилизатора Т-7, тем самым очищая трубки котла от катализаторной пыли.

Из аппарата Т-7 контактный газ подается на установку БК-3, проходя через скруббер С-8, который орошается водой, для отмывки от катализаторной пыли, где охлаждается до температуры 30-50°С.

В итоге использования тепла контактного газа водяной конденсат, который подаётся в котел-утилизатор из емкости Е-23 с помощью насоса Н-22 через паросборник №80, испаряется с получением вторичного пара, давление которого достигает до 12 кгс/см^2 (1,2 МПа) и применяется на технологические надобности БК-2, БК-3.

Скруббер С-8 имеет два каскада, которые разделены между собой глухой тарелкой. Нижний каскад имеет четыре тарелки, а верхний десять тарелок. В нижней части идет процесс отмывки от катализаторной пыли благодаря циркуляции воды, которую получают из низа скруббера насосом Н-9 и подаётся под глухую тарелку. В воде, которая циркулирует по первому (нижнему) каскаду скруббера, накапливается катализаторный шлам. По этой причине часть воды из нижней части скруббера стабильно осаждаётся шлам в отстойник Е-32 и выводится на полигон для захоронения.

Контактный газ в верхнем каскаде скруббера подвергается охлаждению из-за циркуляции воды, которую забирают с глухой тарелки, и через холодильники Т-21, Т-21а и подаётся в верхнюю часть скруббера с помощью насоса Н-10.

Для того, чтобы улучшить отмывку контактного газа от катализаторной пыли и охладить его во время работы блока на больших нагрузках, существует способ подачи контактного газа параллельно во второй скруббер С-8 резервного блока.

Вода осветленная, из отстойника Е-32 самотеком утекает в емкость Е-68, где насосом Н-69 отправляется в линию всаса насоса Н-10.

Транспортировка катализатора из регенератора в реактор проходит по переточной U-образной трубе из-за подачи в различные точки переточной линии паров углеводородов после змеевиков закалки или азота (ингаза).

Чтобы равномерно распределить катализатор по сечению в реакторе, под змеевиками закалки, устанавливают отбойник, после которого катализатор поступает на верхнюю секционирующую решетку.

Температура середины кипящего слоя регулируется регулятором поз. 8010. Температура слоя не более 600°C. Клапан регулятора устанавливается на линии подачи газа, который подаётся на транспорт катализатора, методом изменения количества циркулирующего катализатора и степени открытия заслонок на линии транспорта.

Процессе дегидрирования изобутана помимо основной реакции имеет и побочные. Данной реакцией является глубокое разложение изобутилена до углерода. Кокс располагается на поверхности и в порах катализатора, что приводит к снижению его активности. Для того, чтобы активность катализатора была высокой, происходит его регенерация в регенераторе Р-14, куда катализатор поступает по переточной линии из нижней части реактора через стриппингующий (десорбирующий) стакан реактора. Азот (ингаз) подаётся в стриппингующий стакан, чтобы убрать с поверхности катализатора адсорбированные углеводороды. В стакане реактора вокруг транспортной трубы используется защитная гильза, куда отправляется азот (ингаз), чтобы не допустить образование кокса около транспортной трубы.

Транспортировка катализатора из реактора в регенератор происходит по причине разности давления и подачи азота (ингаза) и воздуха в различные точки переточной линии.

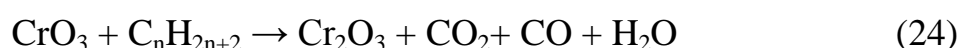
Катализатор, который поступает в верхнюю часть регенератора в псевдосжиженном состоянии, стекает по 7 секционирующим решеткам навстречу потоку воздуха, в свою очередь продаваемый в нижнюю часть регенератора через распределительное устройство.

В регенераторе восстанавливается катализатор в несколько этапов: первой стадией сгорает образовавшийся на поверхности кокс; вторым этапом окисляется катализатор; третьим этапом идет окончательное восстановление катализатора.

Выжиг кокса, окисление 3-х валентного хрома, содержащегося в катализаторе, до 6-ти валентного, поддержание катализатора в «кипящем» состоянии, а также поддержание горения топлива осуществляется с помощью воздуха, подаваемого от воздухонагнетателя Вн-15 под распределительную решетку регенератора.

Тепло, которое образуется при сгорании кокса, не достаётся для достаточного обеспечения необходимой температуры катализатора, для этого в регенератор подают природный газ. Для данного процесса используют 3 газовые форсунки и 3 комбинированные, которые устанавливаются в нижней части регенератора над распределительной решеткой.

Катализатор после регенерации и окисления поступает в восстановительный стакан регенератора, где за счет подаваемого газа-восстановителя – природного газа происходит восстановление катализатора – переход 6-ти валентного хрома в 3-х валентный:



Десорбция продуктов восстановления из пор катализатора осуществляется азотом (ингазом), подаваемым в нижний маточник восстановительного стакана регенератора.

Газы регенерации, которые образуются при выжигании кокса, топлива, по восстановлению катализатора проходят две ступени циклонов, они находятся в верхней части регенератора, там удаляется катализаторная пыль. Пойманная в циклонах пыль накапливаясь сыпается через стояки циклонов на верхнюю решетку регенератора. Далее газы регенерации направляются в трубное пространство котла-утилизатора Т-16, там охлаждаются подаваемым

в межтрубное пространство котла-утилизатора из емкости Е-23 насосом Н-22 через паросборник О-81 водяным конденсатом за счет его испарения. Проходя котел-утилизатор Т-16, мелкодисперсная катализаторная пыль осаждается на стенках трубок котла, вызывая тем самым снижение теплопередачи и завышение температуры газа. Подачи небольшого количества горячего катализатора из линии перетока в поток газа регенерации в головку котла-утилизатора Т-16, тем самым очищая трубки котла от катализаторной пыли. Пар из паросборника О-81 поступает через регулятор давления в коллектор вторичного пара для использования его на технологические нужды установок БК-2 и БК-3.

В емкость Е-23 поступает конденсат из заводской сети и с установок БК-2, БК-3.

Из котлов-утилизаторов Т-16 газы регенерации поступают в скруббер С-17, где происходит их охлаждение и полная очистка от катализаторной пыли. После скруббера С-17 газы регенерации сбрасываются в атмосферу. Сброс газов регенерации после гидрозатвора производится в атмосферу через скруббер С-17.

На реакторных блоках № 1,2 дымовой газ из котла-утилизатора Т-16/І,ІІ разделяется на два потока: часть дымового газа поступает в скруббер С-17/І,ІІ, а второй поток направляется в холодильник Т-16а/ІІ, где охлаждается конденсатом водяного пара и направляется в скруббер С-17/І,ІІ, а затем выбрасывается в атмосферу общим потоком через дымовую трубу.

Конденсат на охлаждение дымового газа из емкости Е-23 насосом Н-55 подается в межтрубное пространство холодильника Т-16а/ІІ, где нагревается и направляется в межтрубное пространство испарителя Т-3/ІІ, в котором за счет испарения жидкого изобутана охлаждается и направляется в емкость Е-23.

Скруббер С-17 орошается по двум каскадам охлаждающей водой. Циркуляция воды в скруббере С-17 по нижнему каскаду осуществляется одним из насосов Н-29, часть воды при этом отводится в аппарат Е-49, Е-32/І,

для отстоя от катализаторного шлама. По верхнему каскаду циркуляция осуществляется одним из насосов Н-29.

Осветленная вода с верха отстойников Е-49, Е-32/І сливается в емкость Е-47, откуда насосом Н-48 подается на всас насоса Н-29 по верхнему каскаду.

Катализаторный шлам с низа отстойников Е-49, Е-32/І периодически вывозится на полигон захоронения.

Восполнение потерь катализатора в системе производится из бункеров Е-19/І,ІІ,ІІІ. Два бункера Е-19/І и Е-19/ІІ в основном служат для приема и хранения свежего катализатора, а бункер Е-19/ІІІ – для отработанного.

Свежий катализатор поставляется в железнодорожных цистернах, из которых направляется в бункеры Е-19/І,ІІ пневмотранспортным способом.

Из бункера Е-19/І,ІІ,ІІІ катализатор транспортируется в регенератор за счет подачи в линию транспорта воздуха от воздухонагнетателя Вн-15 или технического воздуха из заводской магистрали.

Для разогрева реакторного блока при пуске до 400-450оС в регенератор Р-14 подаются дымовые газы, получаемые в топке под давлением Т-20.

Природный газ подается в газовую форсунку, которая находится в камере сгорания. Подача природного газа в топку Т-20 заблокирована с подачей воздуха от воздухонагнетателя Вн-15 и с давлением природного газа.

После разогрева системы производится загрузка катализатора в регенератор и разогрев его до 370-400оС. При появлении уровня катализатора в регенераторе Р-14 налаживается переток катализатора в реактор Р-5 и их параллельный нагрев.

Нагрев катализатора в регенераторе до температуры 600-650оС осуществляется за счет сжигания дизельного топлива, подаваемого в жидкостные форсунки регенератора из емкости Е-24 насосом Н-25.

При температуре катализатора 600-650оС обогрев регенератора переводится на природный газ, подачу дизельного топлива прекращают.

Углеводороды, стравливаемые предохранительными клапанами из аппаратов О-87, Т-102, сбрасываются в емкость Е-37 и далее на факел. В аварийном случае имеется возможность стравливания углеводородов из емкости Е-37 в атмосферу. Углеводороды, стравливаемые по линии ручного стравливания и предохранительными клапанами из аппаратов О-2, Т-3 направляются в емкость Е-40. Жидкие углеводороды из емкостей Е-37, Е-40 подаются насосами Н-53, Н-54 в скруббер С-8. Газообразные углеводороды из емкостей Е-37, Е-40 сбрасываются через емкость Е-11 на факел.

2.2 Аналитический контроль процесса

Аналитический контроль стадии дегидрирования приведен в табл. 4.

Таблица 4 – Аналитический контроль [10]

Наименование стадий процесса, анализируемый продукт	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, ГОСТ или ТУ)	Н о р м а
2	4	5	6
Изобутановая фракция (возврат)	1. Углеводородный состав, % масс. 2 Содержание углеводородов C ₅ и выше, % масс., не более 3.Содержание кислородосодержащих компонентов (МТБЭ, ТМК, метанол) в пересчете на кислород, % масс. 4. Содержание свободной воды	Хроматографический, № 245 МИ-249-11-НТЦ МИ-704-12-НТЦ Визуальный	не нормируется 0,2 не нормируется отс

Продолжение таблицы 4.

2	4	5	6
Изобутановая фракция (сырец)	1. Углеводородный состав, % масс. - пропан, не более - сумма углеводородов C ₁ -C ₂ - изобутан - сумма бутиленов - нормальный бутан, не более - сумма углеводородов C ₅ и выше, не более 2. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, в пересчете на общую серу, %, не более 3. Содержание свободной воды и щелочи	Хроматографический, № 245 Хроматографический, МИ-249-11-НТЦ ГОСТ 22985-90 Визуальный	1,5 не нормируется не нормируется не нормируется 2,0 отс 0,005 отс
Контактный газ после скруббера	1. Полный состав, % масс. в том числе: - изобутилен, не менее - сумма легких углеводородов до C ₃ включительно, не более 2. Вес одного литра, г/дм ³	Хроматографический, МИ-246-11-НТЦ Расчетный, МИ-246-11-НТЦ	не нормируется 36,0 13,0 не нормируется

2.3 Возможности модернизации процесса

Основные направления оптимизации процесса дегидрирования изобутана связаны с разработкой новейших катализаторов.

2.3.1 Смесь мелкодисперсных алюмохромовых катализаторов

В патенте [21] исследуется новый состав катализатора дегидрирования, применение которого позволяет снизить расход катализатора на стадию дегидрирования, увеличить производительность реактора, а также снизить количество образующегося в процессе кокса.

Катализатор дегидрирования представляет собой смесь, состоящую из двух мелкодисперсных катализаторов, характеризующихся различными индексами истирания.

Катализатор № 1 производится формированием его с помощью распылительной пушки из золя, при этом индекс его истирания находится в диапазоне значений от 15 до 30% масс. Количество его в катализаторной системе может составлять от 41 до 97% масс.

Катализатор №2 – ИМ-2201 - готовится путем пропитки носителя, обладающего повышенными прочностными характеристиками. Коэффициент истирания его значительно ниже по сравнению с составом №1 – от 1 до 10%.

Состав данных катализаторов представлен в табл. 5.

Применение менее прочного катализатора в смеси позволяет значительно снизить затраты на процесс, а также обеспечивает стабилизацию фракционного состава смеси катализаторов в части содержания мелких фракций, генерируемых непосредственно в кипящем слое в ходе разрушения катализатора из золя.

Таблица 5– Состав алюмохромовых катализаторов

	Катализатор, получаемый распылительной сушкой, мас.	Катализатор, получаемый пропиткой носителя, % мас.
Cr_2O_3	13-15	15-25
K_2O	2,3-3,3	1,0-3,0
SiO_2	9,5-10,5	1,0-3,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{CaO}$	1,2	-
Al_2O_3	До 100	до 100

При испытании описываемого катализатора Дегидрирование изобутана в изобутилен осуществляется на установке с кипящим слоем алюмохромового катализатора, состоящей из реактора и регенератора с

циркуляцией катализатора между ними. Поток контактного газа из реактора проходит последовательно сухую (в выносных циклонах) и мокрую (в орошаемом водой скруббере) очистку от катализаторной пыли, уносимой из кипящего слоя реактора, после чего направляется на узлы выделения изобутилена. Поток газов регенерации подвергается сухой очистке от катализаторной пыли последовательно в системах выносных циклонов, фильтров санитарной очистки и сбрасывается в атмосферу.

Уловленный в выносных циклонах катализатор непрерывно возвращается в регенератор. Величина потерь (расхода) катализатора при осуществлении процесса дегидрирования определяется путем измерения количества загружаемых в систему реактор-регенератор свежих катализаторов и их дальнейшей догрузки (подпитки) в ходе осуществления процесса при сохранении постоянными уровней кипящего слоя (количества катализатора) в реакторе и регенераторе. Расход свежих катализаторов балансируется с выводом отработанного катализатора из системы, включающем катализатор, уловленный в скруббере водной очистки контактного газ (в виде шламов), в фильтрах санитарной очистки газов регенерации и дополнительного вывода из регенератора части катализатора, циркулирующего в системе реактор-регенератор для поддержания постоянства активности катализатора в системе.

Процесс дегидрирования изобутана проводят при загрузке в систему реактор-регенератор 240 тонн смеси алюмохромовых катализаторов, при температуре в зоне дегидрирования реактора 575°C, при температуре регенерации катализатора 650°C и при давлении 35 кПа. Подача паров сырья на дегидрирование составляет 30 т/час.

Другие условия осуществления процесса и показатели дегидрирования как по прототипу так и по изобретению приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты дегидрирования на исследуемом катализаторе

Процесс	Способ осуществления процесса	Содержание в кипящем слое катализаторов, мас.%		Индекс истирания катализатора, мас.%		Расход (догрузка свежего) катализатора, кг/т олефина		Выходы олефина, мас.%		Стоимость, условные единицы *)	
		Из золя	На носителе	Из золя	На носителе	Из золя	На носителе	На пропущенный парафин	На разложенный парафин	Загрузка катализатора в систему реактор-регенератор, первоначальная	Догрузка свежего катализатора в ходе дегидрирования
Дегидрирование изобутана	Пример 1 по прототипу	30	70	25	5	7,8	7,1	40,2	87,4	30·1+70·2=170 30·1+70·3=240	7,8·1+7,1·2=22,0 7,8·1+7,1·3=29,1
	Пример 2 по изобретению	70	30	25	5	16,7	2,1	42,1	89	70·1+30·2=130 70·1+30·3=160	16,7·1+2,1·2=20,9 16,7·1+2,1·3=23

2.3.2 Катализатор с низким содержанием оксида хрома

Каталитические системы на основе алюминия и хрома характеризуются высоким содержанием последнего (до 30% масс.)

Это приводит к вредному воздействию на окружающую среду и человека [18]. Кроме того, в последнее время ужесточаются требования по содержанию различных соединений хрома в атмосферном воздухе, воде и др [19]. (например, стандарты US EPA). Таким образом, актуальными становятся работы, направленные на разработку активных и селективных материалов, не содержащих или содержащих малые количества оксида хрома (менее 6% мас.), и пригодных для использования в качестве катализаторов дегидрирования легких парафиновых углеводородов C₃-C₅.

Наиболее эффективным способом решения этой задачи представляется использование в качестве носителя диоксида циркония, позволяющего создавать на его основе катализаторы с высокой активностью и селективностью и низким содержанием оксида хрома. Важно отметить, что ввиду высокой практической значимости катализаторов дегидрирования актуальной является разработка технологически упрощенного способа получения таких катализаторов, не требующая многостадийной технологии получения, высоких временных и энергетических затрат.

Согласно изобретению [22], задача решается тем, что катализатор синтезируют пропиткой наноструктурированного оксида циркония водным раствором, содержащим заданное количество CrO₃ и растворимой соли калия и/или натрия, с последующей сушкой и прокалкой при 600 °С. Наноструктурированный оксид циркония получают при термическом разложении нитрата цирконила ZrO(NO₃)₂*2H₂O (он же цирконилазотнокислый) при 600 °С. Полученный катализатор характеризуется величиной удельной поверхности 34 м²/г, размером частиц оксида циркония 18 нм (согласно данным РФА и просвечивающей микроскопии), при этом хром находится в высокодисперсном аморфном

состоянии. Катализатор отличается тем, что массовое содержание оксида хрома в расчёте на Cr₂O₃ составляет не более 6 %.

Катализатор получен пропиткой наноструктурированного оксида циркония водным раствором расчетного количества CrO₃, дополнительно содержащим растворимые соли калия и/или натрия, с последующей сушкой при 95-120 °С и прокалкой при 600 °С в течение 4 ч. Раствор CrO₃ приготовлен так, что содержание оксида хрома в катализаторе составляет 2,2 мас.% в расчёте на Cr₂O₃. Наноструктурированный оксид циркония получен при термическом разложении нитрата цирконила ZrO(NO₃)₂·2H₂O при 600 °С.

Полученный катализатор испытан в реакции дегидрирования изобутана при температуре 520-610 °С. Процесс проводят в проточном кварцевом реакторе в стационарном слое катализатора с размером фракции 0,5-1 мм, при этом катализатор смешивают с кварцевым стеклом такой же фракции в соотношении кварц : катализатор = 1:1. Испытания проводят при атмосферном давлении в смеси изобутана (600 ч⁻¹) и азота с объемной скоростью подачи смеси 2670 ч⁻¹. Процесс проводят циклами в последовательности: дегидрирование – 12 мин, продувка инертным газом – не менее 5 мин, регенерация воздухом – 15 мин, продувка инертным газом – не менее 5 мин, затем цикл повторяют.

Степень превращения, выход и селективность непредельных углеводородов оценивали методом газовой хроматографии при отборе пробы на десятой минуте после начала дегидрирования. Абсолютную активность, выраженную в скорости превращения изобутана на одном активном центре (TOF, сек⁻¹), рассчитывали при отнесении количества моль прореагировавшего изобутана на количество моль хрома в катализаторе в единицу времени.

В таблице 7 приведены каталитические характеристики катализаторов по изобретению в реакции дегидрирования изобутана при температурах 520-610 °С. Из представленных данных видно, что катализатор по примеру 1 при

меньшем содержании оксидов хрома превосходит катализатор-прототип по конверсии изобутана и выходу изобутилена в диапазоне температур 540-610 °С, по селективности и абсолютной активности (TOF) в диапазоне температур 520-610 °С.

Таблица 7. Каталитические характеристики катализаторов в дегидрировании изобутана

Катализатор	$\omega(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, % мас.	T, °С	Конверсия изобутана, %	Селективность по изобутилену, %	Выход изобутилена, %	TOF, сек ⁻¹
Пример 1	2,2	520	27,0	99,5	26,9	1,30
		540	40,8	99,0	40,4	1,91
		570	67,3	95,9	64,5	2,92
		590	74,9	92,9	69,6	3,12
		610	76,5	91,7	70,2	3,05
Прототип	6,4	550	36	84	30,2	1,05

Внешний вид катализатора представлен на рис. 4.

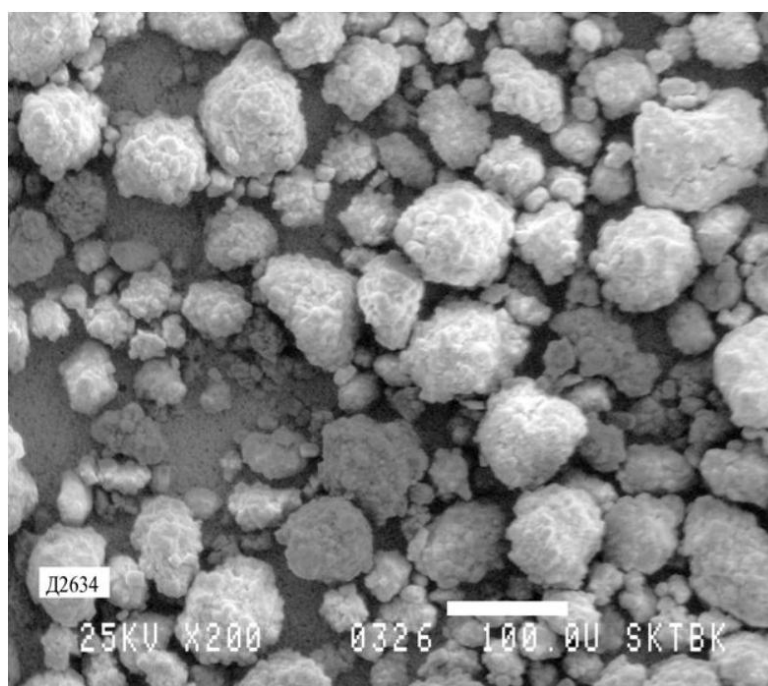


Рисунок 4 – Катализатор по изобретению [22]

Данные рис. 6 позволяют утверждать, что использование нового катализатора в условиях рабочих и повышенных температур позволяет повысить выход целевого продукта.

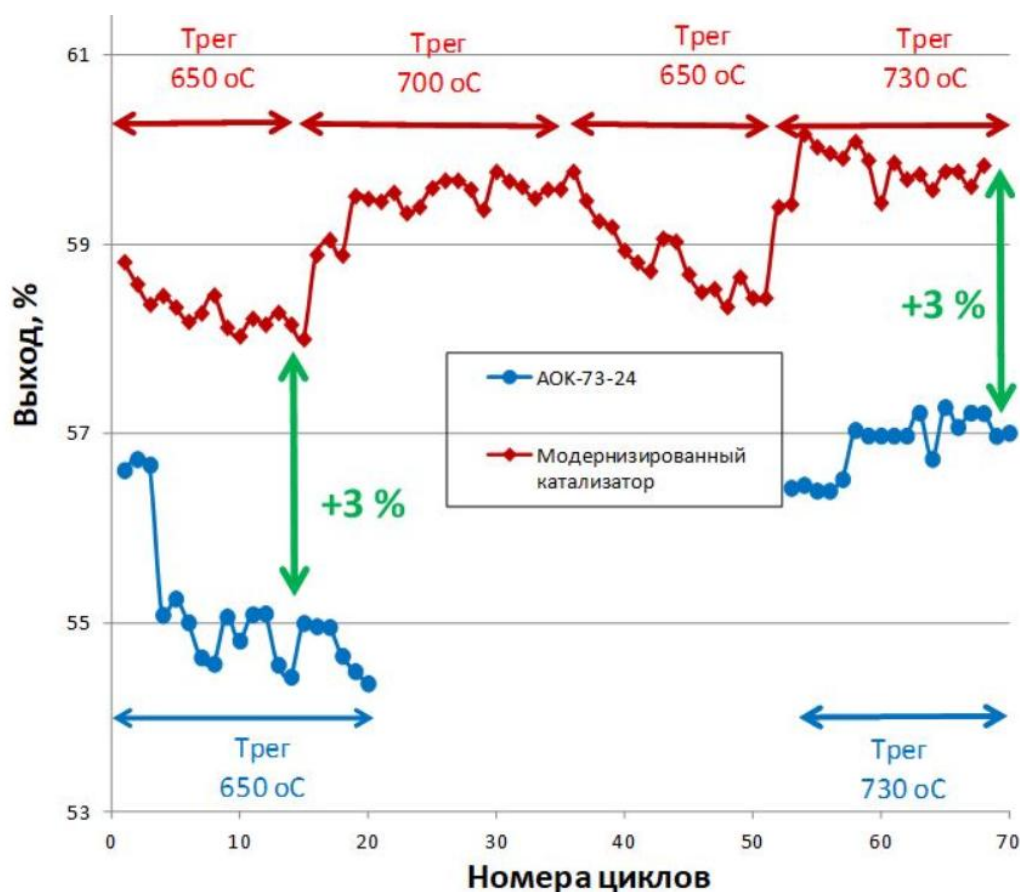


Рисунок 6 – Зависимость выхода изобутилена от режима работы катализатора

В условиях опытно-промышленных испытаний данного катализатора наблюдается незначительное, в пределах 0,5-1 %, изменение активности катализатора. Данное явление представлено на рис. 7. Причиной этого может быть установление равновесия в системе трехвалентного и шестивалентного хрома.

На рисунке 8 представлена зависимость количества кокса, образующегося в процессе дегидрирования, от температуры процесса и используемой каталитической системы. Коксообразование оценивалось по количеству выделяющегося углекислого газа, образующегося в результате выгорания кокса с поверхности катализатора в процессе регенерации.

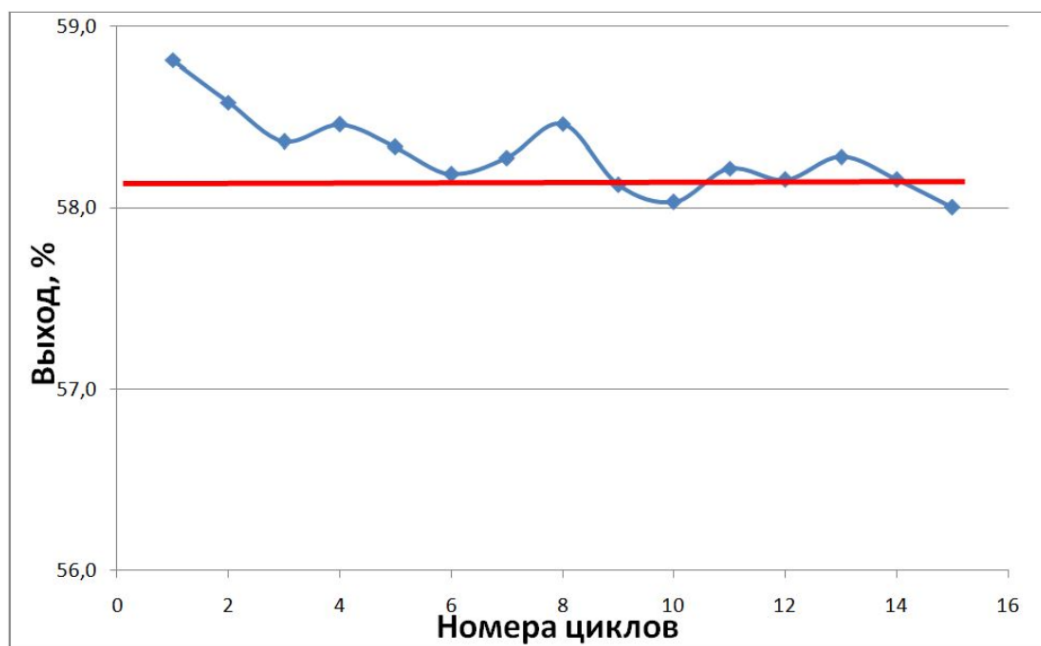


Рисунок 7 – Колебания выхода изобутилена в зависимости от продолжительности процесса

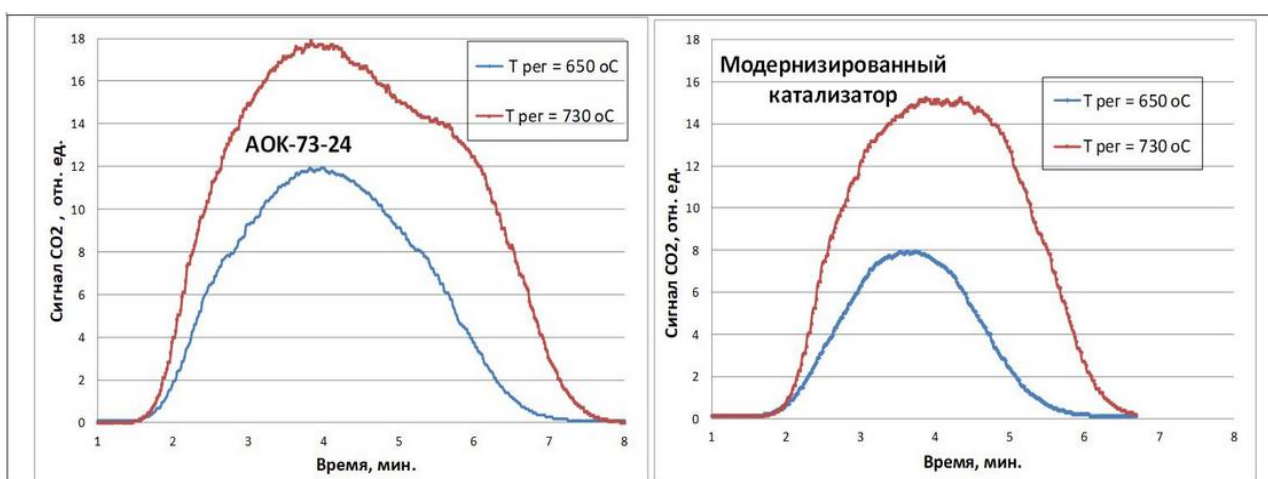


Рисунок 8 – Коксообразование в зависимости от температуры процесса

Температура процесса, равная 730°С, является более предпочтительной для стадии регенерации катализатора по сравнению с 650°С, что подтверждается повышенным количеством углекислого газа в продуктах регенерации.

Появление плеча в области 5,8 мин. на кривой на рис. 8 при увеличении температуры регенерации может быть объяснено дополнительным формированием более "инертного" кокса, выжигание которого не наблюдалось ранее при обычных температурах регенерации. Лишь с ее увеличением происходит более полное выгорание "обычного" (при 4 мин) и

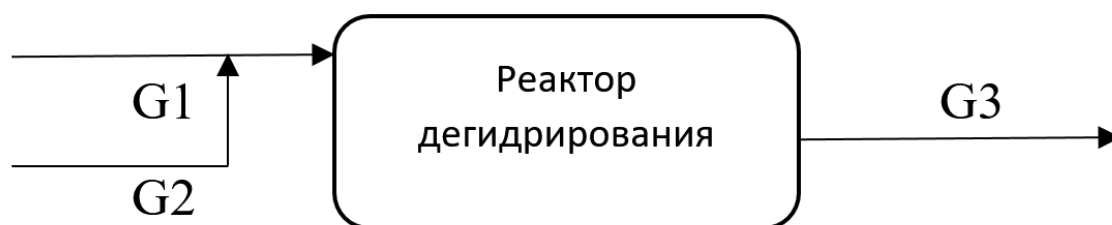
"инертного" (при 5,8 мин) кокса, что отражается и на уровне выделяемого CO₂, и на длительности его выделения. Отсутствие упомянутого плеча на кривой сгорания кокса и более низкий уровень кривой сгорания кокса в случае использования новой марки катализатора говорит о том, что при тех же условиях проведения процесса, на катализаторе новой марки не только не образуется "инертный кокс", но и уменьшается количество "обычного" кокса, и, соответственно, время его сгорания.[23]

В качестве модернизации процесса выбираем применение нового катализатора дегидрирования, представляющего собой окись хрома, нанесенную на наноструктурированный оксид циркония.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс существующей установки

Схема материальных потоков процесса представлена на рис. 9.



G1 – свежая изобутановая фракция, G2 – возвратная изобутановая фракция, G3 – продукты дегидрирования

Рисунок 9 – Схема материальных потоков

Исходные данные к расчету [10]:

- 1) Производительность установки $\Pi=83$ тыс. тонн в год изобутилена;
- 2) Количество рабочих дней в году $n=330$;
- 3) Состав исходной и возвратной изобутановой фракции представлен в табл. 8.

Таблица 8 – Состав сырья процесса

Компонент	G_1 , % мас.	G_2 , % мас.
Фракция C_3	0,4	0,5
н-бутилен	0,3	0,8
изобутилен	0,4	7,9
н-бутан	0,9	0,7
изобутан	98	90
бутадиен		0,08
метанол		0,02

4) Состав газа на выходе из реактора представлен в табл. 9.

Таблица 9 – Состав продуктов

Компонент	G _з , % мас.
Водород	1,39
Метан	0,95
C2	0,26
C3	2,46
н-бутилен	0,47
изобутилен	40,51
н-бутан	0,68
изобутан	50,84
бутадиен	0,03
C5	0,48
CO	1,19
CO2	0,74

5) Соотношение свежей и возвратной фракции изобутана составляет 1:2.

Часовая производительность по изобутилену рассчитывается по формуле:

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{\Pi}{n \cdot 24}, \quad (21)$$

где Π – производительность по изобутилену, кг/год;

n – количество дней работы установки.

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{83000000}{330 \cdot 24} = 10479,798 \text{ кг/ч}$$

Количество водорода, образовавшегося в результате реакции дегидрирования находится путем оставления следующей пропорции с использованием данных табл 4 [12]: 10479,798 — 40,51

$$x = 1,39$$

где x – массовый расход водорода, кг/ч.

$$x = G_{H_2} = \frac{10479,798 \cdot 1,39}{40,51} = 359,588 \text{ кг/ч}$$

Мольный расход водорода:

$$g_{H_2} = \frac{G_{H_2}}{M_{H_2}}, \quad (22)$$

где M_{H_2} – молярная масса водорода, кг/кмоль.

$$g_{H_2} = \frac{359,588}{2} = 179,794 \text{ кмоль/ч}$$

Таким образом, были рассчитаны массовые и мольные расходы всех компонентов реакционной смеси, покидающей стадию дегидрирования [13]. Результаты расчета представлены в табл. 10.

Таблица 10 – Состав потока G_3

Компонент	G_i , кг/ч	M_i , кг/кмоль	g_i , кмоль/ч	% мас.
Водород	359,59	2	179,79	1,39
Метан	245,76	16	15,36	0,95
C_2	67,26	29	2,32	0,26
C_3	636,39	43	14,80	2,46
н-бутилен	121,59	56	2,17	0,47
изобутилен	10479,80	56	187,14	40,51
н-бутан	175,91	58	3,03	0,68
изобутан	13152,13	58	226,76	50,84
бутадиен	7,76	54	0,14	0,03
C_5	124,17	72	1,72	0,48
CO	307,85	28	10,99	1,19
CO ₂	191,44	44	4,35	0,74
Итого G_3 :	25869,66		648,59	100

Согласно закону сохранения масс:

$$G_1 + G_2 = G_3 \quad (23)$$

Для определения расхода сырья на стадию дегидрирования составим следующее уравнение:

$$0,5 \cdot x + x = 25869,66$$

$$1,5 \cdot x = 25869,66$$

$$x = 17246,44 \text{ кг/ч}$$

где $x = G_2$ – расход возвратной изобутановой фракции.

Тогда расход свежей изобутановой фракции равен:

$$G_1 = 0,5 \cdot 17246,44 = 8623,22 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета состава сырья представлены в табл. 11.

Таблица 11 – Состав сырья

Компонент	M _i , кг/кмоль	Поток G ₁		Поток G ₂	
		G _i , кг/ч	g _i , кмоль/ч	G _i , кг/ч	g _i , кмоль/ч
Фракция C ₃	43	34,49	0,80	86,23	2,01
н-бутилен	56	25,87	0,46	137,97	2,46
изобутилен	56	34,49	0,62	1362,47	24,33
н-бутан	58	77,61	1,34	120,73	2,08
изобутан	58	8450,76	145,70	15521,80	267,62
бутадиен	54			13,80	0,26
метанол	32			3,45	0,11
Итого:		8623,22	148,92	17246,44	298,86

Материальный баланс процесса представлен в табл. 12.

Таблица 12 – Материальный баланс процесса

Приход				Расход			
Компонент	кг/ч	кмоль/ч	% мас.	Компонент	кг/ч	кмоль/ч	% мас.
<i>Свежая изобутановая фракция:</i>				Водород	359,59	179,79	1,39
УВ-ды C ₃	34,49	0,80	0,4	Метан	245,76	15,36	0,95
н-бутилен	25,87	0,46	0,3	УВ-ды C ₂	67,26	2,32	0,26
изобутилен	34,49	0,62	0,4	УВ-ды C ₃	636,39	14,80	2,46
н-бутан	77,61	1,34	0,9	н-бутилен	121,59	2,17	0,47
изобутан	8450,76	145,70	98	изобутилен	10479,80	187,14	40,51
<i>Итого:</i>	8623,22	148,92	100	н-бутан	175,91	3,03	0,68
<i>Возвратная изобутановая фракция:</i>				изобутан	13152,13	226,76	50,84
УВ-ды C ₃	86,23	2,01	0,5	бутадиен	7,76	0,14	0,03
н-бутилен	137,97	2,46	0,8	УВ-ды C ₅	124,17	1,72	0,48
изобутилен	1362,47	24,33	7,9	СО	307,85	10,99	1,19
н-бутан	120,73	2,08	0,7	СО ₂	191,44	4,35	0,74
изобутан	15521,80	267,62	90				
бутадиен	13,80	0,26	0,08				
метанол	3,45	0,11	0,02				
<i>Итого:</i>	17246,44	298,86	100				
ИТОГО:	25869,66	447,79	100	ИТОГО:	25869,66	648,59	100

3.2 Тепловой баланс существующей установки

Исходные данные для расчета [10]:

1. Температура смеси на входе в реактор 450°C;
2. Температура контактного газа на выходе из реактора 600°C.

Уравнение теплового баланса аппарата в общем виде:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (24)$$

где Q_1 -теплота химической реакции, кДж;

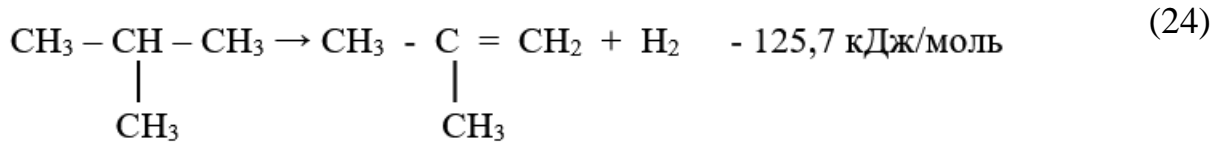
Q_2 -тепловой поток изобутановой фракции на входе в реактор, кДж;

Q_3 -тепловой поток контактного газа дегидрирования на выходе из реактора, кДж;

Q_4 -теплопотери в окружающую среду, кДж;

Q_5 -тепло вносимое теплоносителем, кДж [14].

Реакция дегидрирования протекает с поглощением тепла ($q=-125700$ кДж/кмоль) согласно следующему уравнению:



Согласно данным материального баланса процесса количество изобутана, образованного в результате реакции дегидрирования:

$$g_{C_4H_8} = 187,14 - 0,62 - 24,33 = 162,19 \text{ кДж/моль}$$

Тогда, количество теплоты, поглощенное в результате образования такого количества изобутилена, рассчитывается по формуле:

$$Q_1 = g_{C_4H_8} \cdot q \quad (25)$$

$$Q_1 = 162,19 \cdot -125700 = -20387283 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло компонентов исходной изобутановой фракции и покидающего реактор контактного газа рассчитывается по формуле [14]:

$$Q_{\text{вх/вых}} = c_i \cdot g_i \cdot T \quad (26)$$

где c_i –молярная теплоемкостькомпонента смеси при данной температуре, Дж/моль·К [15];

g_i - мольный расход компонента смеси, моль/ч;

T – температура вещества на входе в/на выходе из реактор(а), К.

Теплоемкости веществ при данной температуре рассчитываются по формулам [11]:

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (27)$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (28)$$

где a, b, c, d – коэффициенты.

Расчет теплоемкостей компонентов смеси при начальной и конечной температуре реакции представлен в табл. 13.

Таблица 13 – Расчет теплоемкостей компонентов реакционной смеси

Вещество	Коэффициент [11]				Теплоемкость, Дж/моль·К	
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6 / c \cdot 10^{-5}*$	$d \cdot 10^9$	$C_{p\text{при}} T=723^\circ\text{C}$	$C_{p\text{при}} T=873^\circ\text{C}$
Водород	27,28	3,26	0,502		29,73	30,19
Метан	17,45	60,46	-1,117	-7,20	57,86	64,59
УВ-ды C_2^{**}	4,494	182,26	-74,86	10,8	101,22	113,74
УВ-ды C_3^{***}	-4,8	307,3	-160,16	32,75	146,03	163,20
н-бутилен	2,54	344,9	-191,3	41,66	167,65	185,56
изобутилен	7,08	321,63	-166,07	33,50	165,47	183,59
н-бутан	0,469	385,4	-198,9	39,97	190,25	211,93
изобутан	-6,84	409,6	-220,6	45,74	191,27	213,05
бутадиен	-2,96	340,1	-223,7	56,53	147,36	161,07
УВ-ды C_5^{**}	1,44	476,5	-250,4	51,24	234,42	260,68
Метанол	15,28	105,2	-31,04		75,11	83,46
CO	28,41	4,10	-0,46		31,29	31,93
CO ₂	44,14	9,04	-8,53		49,04	50,91

* $c \cdot 10^6$ – для органических веществ; $c \cdot 10^{-5}$ – для неорганических веществ;

** рассмотрены данные для этана, пропана и пентана.

Расчет физического тепла потоков на входе и выходе из реактора представлен в табл. 14.

Таблица 14 – Физическое тепло компонентов смеси

Компонент:	Q2			Q3		
	g _i , кмоль/ч	C _p , кДж/кмоль·К	Q _i , кДж/ч	g _i , кмоль/ч	C _p , кДж/кмоль·К	Q _i , кДж/ч
Водород				179,79	30,19	4738811,94
Метан				15,36	64,59	866103,30
УВ-ды C ₂				2,32	113,74	230363,76
УВ-ды C ₃	2,81	146,03	296678,93	14,80	163,20	2108611,34
н-бутилен	2,92	167,65	353935,97	2,17	185,56	351527,53
изобутилен	24,95	165,47	2984888,51	187,14	183,59	29992884,13
н-бутан	413,32	190,25	56852475,99	3,03	211,93	560593,33
изобутан	413,32	191,27	57157282,96	226,76	213,05	42175244,13
бутадиен	0,26	147,36	27700,73	0,14	161,07	19686,05
УВ-ды C ₅				1,72	260,68	391425,68
Метанол	0,11	75,11	5973,50			
СО				10,99	31,93	306334,90
СО ₂				4,35	50,91	193343,47
Итого:			117678936,59			81934929,57

Для процесса дегидрирования изобутановой фракции тепловой баланс выглядит следующим образом:

$$Q_2 + Q_5 = Q_1 + Q_3 + Q_4, \quad (29)$$

т.е. тепло поступает в реактор вместе с компонентами исходной смеси и расходуется на протекание эндотермической реакции, потери в окружающую среду, а также покидает реактор с компонентами контактного газа [15].

Примем потери тепла, равными 3%. Тогда:

$$Q_4 = \frac{(Q_1 + Q_3) \cdot 0,03}{0,97} = \frac{(20387283 + 81934929,57) \cdot 0,03}{0,97} =$$

$$= 23551887,51 \text{ кДж/ч}$$

Количество теплоты, подводимое теплоносителем:

$$Q_5 = Q_1 + Q_3 + Q_4 - Q_2 \quad (30)$$

$$\begin{aligned} Q_5 &= 20387283 + 81934929,57 + 23551887,51 - 117678936,59 \\ &= 8195163,49 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Количество теплоносителя (водяного пара), необходимого для поддержания заданной температуры процесса рассчитывается следующим образом [16]:

$$G_{\text{в.п.}} = \frac{Q_5}{c \cdot (T_{\text{нач}} - T_{\text{кон}})} \quad (31)$$

где c – средняя массовая теплоемкость водяного пара для заданного интервала температур, кДж/кг*К;

$T_{\text{нач}}, T_{\text{кон}}$ – начальная и конечная температура водяного пара соответственно, К.

$$G_{\text{в.п.}} = \frac{8195163,49}{2,170 \cdot (970 - 880)} = 41961,92 \text{ кг/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 15.

Таблица 15 –Тепловой баланс реактора

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Физическое тепло компонентов сырья, Q2	117678936,59	92,01	Тепло эндотермической реакции, Q1	20387283	23,42
Тепло от теплоносителя, Q5	8195163,49	7,99	Физическое тепло компонентов контактного газа, Q3	81934929,57	73,58
			Потери тепла, Q4	23551887,51	3,00
ИТОГО:	125874100,1	100,00	ИТОГО:	125874100,1	100,00

3.3 Материальный баланс модернизированной установки

Состав исходной смеси аналогичен составу сырья на входе в существующую установку (табл. 7).

Согласно данным патента на применяемый катализатор принимаем:

1. Конверсия изобутана 67,3%
2. Селективность по изобутилену 95,9%.

Тогда количество прореагировавшего изобутана:

$$G_{\text{изобутан}} = G_{\text{изобутан исх}} \cdot 0,673 \quad (32)$$

$$G_{\text{изобутан}} = 23972,56 \cdot 0,673 = 16133,53 \text{ кг/ч}$$

Количество изобутана в отходящем газе:

$$G_{\text{изобутан вых}} = 23972,56 - 16133,53 = 7839,03 \text{ кг/ч}$$

Количество образующегося изобутилена:

$$G_{\text{изобутилен}} = G_{\text{изобутан}} \cdot 0,959 \quad (33)$$

$$G_{\text{изобутилен}} = 16133,53 \cdot 0,959 = 15472,05 \text{ кг/ч}$$

С учетом изобутилена, поступающего в реактор вместе с исходным потоком, количество его на выходе будет равным [16]:

$$G_{\text{изобутилен вых}} = 15472,05 + 1362,47 + 34,49 = 16869,01 \text{ кг/ч}$$

Таким образом выход целевого продукта на пропущенное сырье возрастает на 26 % по сравнению с существующей технологией [17].

Дополнительное количество водорода образовавшегося в результате реакции дегидрирования изобутана:

$$G_{\text{H}_2} = \Delta G_{\text{изобутилен}} \cdot 2/56 \quad (34)$$

$$G_{\text{H}_2} = (15472,05 - 10479,80) \cdot \frac{2}{56} = 178,29 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс проектной установки представлен в табл. 16

Таблица 16 – Материальный баланс проектной установки

Приход				Расход			
Компонент	кг/ч	кмоль/ч	% мас.	Компонент	кг/ч	кмоль/ч	% мас.
<i>Свежая изобутановая фракция:</i>				Водород	543,77	271,89	2,10
УВ-ды C ₃	34,49	0,8	0,4	Метан	40,57	2,54	0,16
н-бутилен	25,87	0,46	0,3	УВ-ды C ₂	11,10	0,38	0,04
изобутилен	34,49	0,62	0,4	УВ-ды C ₃	105,05	2,44	0,41
н-бутан	77,61	1,34	0,9	н-бутилен	286,52	5,12	1,11
изобутан	8450,76	145,7	98	изобутилен	16869,01	301,23	65,21
<i>Итого:</i>	8623,22	148,92	100	н-бутан	70,41	1,21	0,27
<i>Возвратная изобутановая фракция:</i>				изобутан	7839,03	135,16	30,30
УВ-ды C ₃	86,23	2,01	0,5	бутадиен	1,28	0,02	0,00
н-бутилен	137,97	2,46	0,8	УВ-ды C ₅	20,50	0,28	0,08
изобутилен	1362,47	24,33	7,9	СО	50,82	1,81	0,20
н-бутан	120,73	2,08	0,7	СО ₂	31,60	0,72	0,12
изобутан	15521,8	267,62	90				
бутадиен	13,8	0,26	0,08				
метанол	3,45	0,11	0,02				
<i>Итого:</i>	17246,44	298,86	100				
ИТОГО:	25869,66	447,79	100	ИТОГО:	25869,66	648,59	100,00

3.4 Тепловой баланс модернизированной установки

Температура процесса составляет 570°C.

Теплоемкости компонентов реакционной смеси при данной температуре представлены в табл. 17.

Таблица 17 – Теплоёмкости реакционной смеси при T=843K

Вещество	Коэффициент				Теплоемкость, Дж/моль·К C _p при T=843°C
	a	b·10 ³	c·10 ⁶ /c·10 ^{-5*}	d·10 ⁹	
Водород	27,28	3,26	0,502		30,10
Метан	17,45	60,46	-1,117	-7,2	63,31
УВ-ды C ₂ **	4,494	182,26	-74,86	10,8	111,41
УВ-ды C ₃ **	-4,8	307,3	-160,16	32,75	160,06
н-бутилен	2,54	344,9	-191,3	41,66	182,30
изобутилен	7,08	321,63	-166,07	33,5	180,27
н-бутан	0,469	385,4	-198,9	39,97	207,96
изобутан	-6,84	409,6	-220,6	45,74	209,09
бутадиен	-2,96	340,1	-223,7	56,53	158,64
УВ-ды C ₅ **	1,44	476,5	-250,4	51,24	255,88
Метанол	15,28	105,2	-31,04		81,91
СО	28,41	4,1	-0,46		31,80
СО ₂	44,14	9,04	-8,53		50,56

Расчет физического тепла уходящего потока представлен в табл. 18.

Таблица 18 – Расчет физического тепла продукта

Компонент:	Q ₃		
	g _i , кмоль/ч	C _p , кДж/кмоль·К	Q _i , кДж/ч
Водород	271,89	30,10	6898747,89
Метан	2,54	63,31	135561,99
УВ-ды C ₂ **	0,38	111,41	35689,09
УВ-ды C ₃ **	2,44	160,06	329222,66
н-бутилен	5,12	182,30	786840,71
изобутилен	301,23	180,27	45776109,62
н-бутан	1,21	207,96	212123,63
изобутан	135,16	209,09	23823167,38
бутадиен	0,02	158,64	2674,64
УВ-ды C ₅ **	0,28	255,88	60397,84
Метанол	0	81,91	0,00
СО	1,81	31,80	48523,79
СО ₂	0,72	50,56	30688,15
Итого:			78139747,37

Количество тепла в результате целевой реакции:

$$Q_1 = g_{C_4H_8} \cdot q \quad (35)$$

$$Q_1 = 276,3 \cdot -125700 = -34730910 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла:

$$Q_4 = Q_5 + Q_2 - (Q_1 + Q_3) \quad (36)$$

$$Q_4 = 0 + 117678936,59 - 34730910 - 78139747,37 = 4808279,22 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 19.

Таблица 19 – Тепловой баланс реактора

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Физическое тепло компонентов сырья, Q2	117678936,59	100	Тепло эндотермической реакции, Q1	34730910	29,51
			Физическое тепло компонентов контактного газа, Q3	78139747,37	66,40
			Потери тепла, Q4	4808279,22	4,09
ИТОГО:	117678936,59	100,00	ИТОГО:	117678936,59	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными выводами и результатами данной работы являются:

1. Изучены основы каталитического дегидрирования изобутановой фракции целью получения изобутилена;

2. Рассмотрена технология производства изобутан-изобутиленовой фракции, реализованная на производственной площадке ООО «Тольяттикаучук». Недостатком существующей технологии является низкие показатели конверсии и селективности процесса;

3. Рассмотрены возможности модернизации существующей технологии, в частности изучены данные по новым каталитическим составам, используемых в процессе дегидрирования изопарафинов.

4. В качестве модернизации существующей технологии было предложено использование нового катализатора, представляющего собой окись хрома, нанесенную на наноструктурированный оксид циркония. Предложенный состав позволяет проводить процесс при более низкой температуре, при этом с высокими показателями конверсии сырья и селективности по изобутилену.

5. Произведен расчет материального и теплового балансов действующего процесса. Определено количество теплоты, вносимого в реактор с целью поддержания оптимального температурного режима процесса.

6. Произведен материальный и тепловой балансы проектируемой установки. Получено, что выход целевого продукта (изобутилена) на новом катализаторе выше на 26,6% по сравнению с существующим процессом.

В результате проделанной работы и на основе полученных результатов можно сделать вывод об эффективности предлагаемой модернизации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вацулик П. Химия мономеров. Москва, Издательство иностранной литературы, 1960. - 735 с.
2. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 590 с.
3. Н.А. Пахомов, В.Н. Кашкин, В.В. Молчанов и др. Дегидрирование парафинов C2-C4 на Cr₂O₃/Al₂O₃ катализаторах. Газохимия, 2008.
4. Sanfilippo, D. Dehydrogenation of paraffins: synergies between catalyst design and reactor engineering / D. Sanfilippo, I. Miracca // Catalysis Today. - 2006. – V. 111. - P. 133.
5. Толстопятова, А. А. в кн. Научные основы подбора катализаторов гетерогенно-каталитических реакций. - М.: Наука. - 1966. - С. 36.
6. Патент 2271860 РФ, МКИ7 В 01 J23/26, J23/04, J21/06, J23/70, С 07 C5/333. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Борисова Т. В., Мельникова О. М.; заявитель и патентообладатель Борисова Т. В. - № 2005107191/04; заявл. 15.03.05; опубл. 20.03.2006.
7. Hirschfelder, J.O. Molecular theory of gases and liquids / J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird. – New York: Wiley, 1954.
8. Чепмен С., Каулинг Т., Математическая теория неоднородных газов, пер. с англ., М., 1960
9. Киперман, С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С. Л. Киперман. – М.: Наука, 1983. – 607 с.
10. Постоянный технологический регламент производства изобутан-изобутиленовой фракции ТР-БК-2,3-32-13. ООО "Тольяттикаучук". Утв. 2013 г.

11. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин/под ред. Мищенко К.П., Равдель А.А./Седьмое издание, Л.: Химия, 1974 г. – 200 стр.
12. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
13. Эпова Т.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 98 с.
14. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
15. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
16. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1987. – 576 с.
17. Изобутиленовая фракция. Паспорт безопасности.
18. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочное издание. -М., Химия, 1990. - 496с.
19. Литвинова Г. Ж., Ошеров С. Б., Вогман А.П. Свойства вредных и опасных веществ, обращающихся в нефтегазовом комплексе: справоч-ник. - Воронеж: ДООО «Газпроектинжиниринг», 2005. — 358 с.
20. Лекае В.М., Лекае А.В. Процессы и аппараты химической промышленности. 2-е изд. - М.: "Высшая школа", 1984. - 247 с.

21. Патент РФ 2666542 С1. Способ получения олефиновых углеводородов// Комаров С.А., Харченко А.С., Крейкер А.А./ ОАО «СКТБ Катализатор». 11.09.2018.

22. Патент РФ 2627667С1. Катализатор с низким содержанием оксида хрома для дегидрирования изобутана и способ дегидрирования изобутана с его использованием// Бугрова Т.А., Салаев М.А., Мамонтов Г.В./ ФГАОУ ВО «НИ ТГУ». 09.08.2017.

23. Электронный ресурс: <https://neftegaz.ru/analysis/Neftechim1/328501-razrabotan-novyy-modernizirovannyy-katalizator-degidrirovaniya-izobutana-v-izobutilen-v-psevdozhizh/>