

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Совершенствование технологической схемы реакторного узла получения водного раствора триметилкарбинола

Студент

В.С. Сычева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

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

## **Аннотация**

Тема выпускной квалификационной работы: «Совершенствование технологической схемы реакторного узла получения водного раствора триметилкарбинола»

Цель работы заключается в предложении модернизации колонны для гидратации изобутилена. Проведение математических расчётов материального и теплового баланса предлагаемой колонны, а также колонны, используемой на производстве ООО «Тольяттикаучук» в настоящее время.

Поставленная в работе цель включает решение следующих задач:

- провести анализ существующих процессов получения чистого изобутилена в научно-технической и научной литературе;
- изучить технологический процесс выделения чистого изобутилена на производстве ООО «Тольяттикаучук»;
- провести расчёт процесса гидратации изобутилена по предложенной технологической схеме.

Таким образом, по итогам проведенных расчётов, показано преимущество предложенного реактора по увеличению показателей выработки изобутилена, из чего следует снижение материальных и энергетических затрат.

Выпускная квалификационная работа изложена на 65 страницах, содержит 12 рисунков, 3 таблицы, использовано 40 источников, в том числе 5 зарубежных.

## Abstract

The topic of the final qualification work: "Improvement of the technological scheme of the reactor unit for the production of an aqueous solution of trimethyl carbinol".

The purpose of the work includes a proposal for the modernization of the column for the hydration of isobutylene in production. Carrying out mathematical calculations of the material and heat balance of the proposed column, as well as the column, which is currently used at the production of OOO «Togliattikauchuk».

- The analysis of the existing methods of obtaining isobutylene and its isolation in pure form from C4 fractions has been carried out. The advantages and disadvantages of the main industrial processes for the preparation of pure isobutylene are considered, the process of isolation of pure isobutylene through trimethylcarbinol, which is widely used in industry, is studied in detail, where a molded catalyst KU-2-23FPP is used, which acts as a catalyst and packing.

- Studied the first stage of the process of separation of pure isobutylene from isobutane-isobutylene fraction through trimethylcarbinol, which is implemented in OOO Togliattikauchuk.

- It has been shown that carrying out the hydration of isobutylene in a reaction-extraction mode using a molded catalyst KU-2-23FPP causes a low productivity of the catalyst and high energy consumption.

- It is proposed to carry out the hydration of isobutylene in the reactor R-5II in a continuous hydrocarbon phase, which increases the activity of the catalyst and the productivity of the hydration process as a whole.

- Calculations of material flows and heat balance of the R-5II hydrator have been performed. It is proposed to remove the released reaction heat by circulation through the external cooler of the water flow.

This final qualifying work is presented on 65 pages, contains 12 figures, 3 tables, 40 sources are used, including 5 foreign ones.

## Содержание

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                                                         | 5  |
| 1 Теоретическая часть.....                                                                                                            | 7  |
| 1.1 Способы получения изобутилена.....                                                                                                | 7  |
| 1.1.1 Дегидрирование изобутана.....                                                                                                   | 7  |
| 1.1.2 Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен.....                                                                             | 9  |
| 1.2 Способы выделения чистого изобутилена.....                                                                                        | 12 |
| 1.2.1 Экстрактивная ректификация.....                                                                                                 | 13 |
| 1.2.2 Химическое выделение изобутилена из C4 фракций.....                                                                             | 14 |
| 1.2.2.1 Выделение водными растворами серной кислоты.....                                                                              | 14 |
| 1.2.2.2 Через простые эфиры.....                                                                                                      | 16 |
| 1.3 Гидратация изобутилена.....                                                                                                       | 16 |
| 1.3.1 Получение концентрированного водного раствора<br>триметилкарбинола с использованием макропористых сульфокатионитов...           | 21 |
| 1.3.2 Описание катализатора КУ-2-23ФППФ.....                                                                                          | 23 |
| 2 Технологическая часть.....                                                                                                          | 25 |
| 2.1 Описание технологического процесса получения концентрированного<br>водного раствора триметилкарбинола в ООО «Тольяттикаучук»..... | 25 |
| 2.2 Описание принципиальной предложенной технологической схемы....                                                                    | 36 |
| 2.3 Технологический расчет реакторов Р-5I /II.....                                                                                    | 38 |
| 2.4 Материальный баланс действующей установке.....                                                                                    | 40 |
| 2.5 Материальный баланс по предложенной установке.....                                                                                | 50 |
| 2.5.1 Тепловой расчет реактора Р-5II.....                                                                                             | 53 |
| Заключение.....                                                                                                                       | 61 |
| Список используемой литературы и используемых источников.....                                                                         | 62 |

## Введение

Актуальность темы выпускной квалификационной работы заключается в том, что в современном мире изобутилен является незаменимым компонентом при производствах изопрена, бутилкаучука, метакролеина, синтетических смол, изооктана и в любых других производствах, целью которых является производство каучуков. Основной способ получения изобутилена делится на две ступени:

- выделение изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции при помощи реакции гидратации, в ходе которой получается триметилкарбинол (ТМК);
- полученный ТМК подвергается концентрированию раствора триметилкарбинола и дегидратации.

В связи с ранее проведённой на предприятии ООО «Тольяттикаучук» модернизацией процесса получения бутилкаучука, была увеличена мощность его производства. Выработка чистого изобутилена осталась на том же уровне, как до изменений. В связи с этим, для полноценного осуществления дальнейшего процесса, у предприятия появилась необходимость в закупке недостающего объема изобутилена со стороны, что является экономически затратным.

Цель и задачи исследования. Цель работы заключается в предложении модернизации колонны для гидратации изобутилена.

Поставленная в работе цель включает решение следующих задач:

- провести анализ существующих процессов получения чистого изобутилена в научно-технической и научной литературе;
- изучить технологический процесс выделения чистого изобутилена на производстве ООО «Тольяттикаучук»;
- провести расчёт процесса гидратации изобутилена по предложенной и существующей технологическим схемам.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является реактор для гидратации изобутилена.

Методы проведения исследования. Изучение и анализ литературных данных. Проведение патентного поиска по выбранной теме. В процессе экспериментальных исследований проведён расчёт материальных и тепловых балансов предложенной и действующей схем для сравнения и выяснения эффективности каждой.

Предложен вариант реконструкции реакторного блока гидратации изобутан-изобутиленовой фракции, за счет замены «глухой» тарелки на пятый слой катализатора, а также, за счет добавления дополнительного теплообменника для рецикла водного раствора триметилкарбинола. Благодаря чему возможно добиться увеличения выработки изобутилена, из чего следует снижения материальных и энергетических затрат.

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Способы получения изобутилена

#### 1.1.1 Дегидрирование изобутана

Изобутилен представляет из себя углеводород состава  $C_4H_8$ . Его производят в двух товарных формах: как компонент фракции  $C_4$  и как чистый продукт. Данный процесс дегидрирования представляет собой отщепление водорода от молекулы изобутана под воздействием катализаторов. Главной целью процесса является получение изобутилена, который представляет собой ценный ресурс, используемый во многих производствах [20].

Данная реакция изображена на рисунке 1.

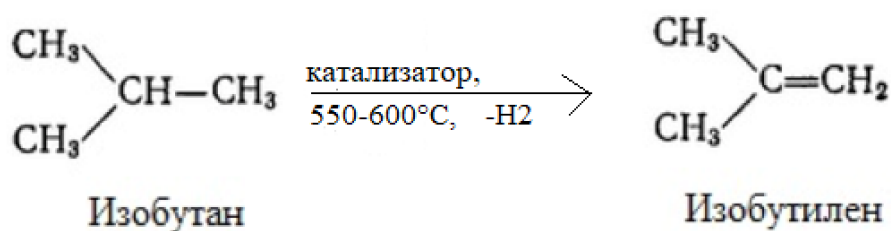


Рисунок 1 – Процесс дегидрирования изобутана

В промышленности изобутилен получают дегидрированием изобутана с использованием различных катализаторов. Температура, при которой данная реакция протекает наилучшим образом, должна быть не менее  $550^\circ\text{C}$  и не более  $600^\circ\text{C}$ . Давление в системе должно быть  $0,04\text{--}0,065\text{ МПа}$ . При повышении температуры в ходе реакции начинают преобладать побочные реакции. К таким реакциям можно отнести образование легких углеводородов, примерами могут служить: метан, этен, пропан, пропен и  $\text{H}_2$ . А также, могут образовываться тяжелые углеводороды –  $\text{C}_5$  и выше. К побочным реакциям можно отнести реакцию изомеризации, или же

образование кокса. Образуется он за счёт рецикловой изобутановой фракции [1].

Катализаторы для данной реакции используются как твердые, так и подвижные. Одними из основных представителей являются оксиды металлов шестой группы Периодической системы Д.И. Менделеева. Главное преимущество данных металлов, это умение их вступать в реакцию адсорбции, даже не смотря на высокую температуру в системе. В настоящие дни наибольшим спросом пользуется катализатор, в основе которого оксид хрома. Но стоит учитывать, что данное соединение является само по себе не стабильным. Особенно это ощутимо при реакциях, температура протекания которых больше 300 °С. Но, если использовать для оксида хрома в качестве носителя оксид алюминия, то действует стабилизация на оксид хрома. Стоит учитывать, что степень окисления хрома важна. За частую используют хром трехвалентный, в состав которого входит некоторое количество шестивалентного хрома. Также пользуются популярностью катализаторы на основе алюмохромовых соединений. И запатентованный в недавнем времени метод дегидратации изобутана в присутствии азота [8,9].

В нашей стране около 10 заводов используют метод дегидрирования изобутана на алюмохромовом катализаторе в кипящем слое. Процесс происходит за счет того, что катализатор непрерывно циркулирует в системе между регенератором и реактором. Тепло, получаемое при выжигании кокса используют для дальнейшего протекания дегидрирования, так как она является эндотермической и нуждается в дополнительной подаче тепла. Основной недостаток технологии с данным видом катализатора – это его низкая активность, а также, его короткий срок службы. Из-за этого, предприятия испытывают острую потребность в данном катализаторе, и в зависимости от загрузки и мощностей, годовая потребность может составлять от 8 до 14 тысяч тонн в год. Так же, с экологичной стороны, катализатор является крайне вредным. Это объясняется тем, что по мере его истирания от него отламываются мелкие частицы, с вылавливанием которых

и появляются проблемы, приводящие к серьезным экологическим последствиям. Также, существует проблема с утилизацией данного катализатора. В настоящее время, большую часть отходного материала подвергается захоронению, несмотря на его токсичность. Из-за этих факторов сам катализатор является не самым оптимальным и рациональным в использовании [4].

Сам процесс каталитического дегидрирования начинается с того, что перегретые пары изобутана с температурой, которая должна быть не менее 550°C, направляют в реактор через распределительную решетку, а именно под кипящий слой [21,24].

### 1.1.2 Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен

Данная реакция изображена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Изомеризация изобутилена

Изомеризация бутилена в изобутилен основной и один из самых важных способов получения изобутилена. Наибольшую популярность и распространенность в нашей стране, а также и за рубежом, получил промышленный процесс извлечение изобутилена на гетерогенных катализаторах, являющихся бифункциональными, которые в свою очередь модифицированы соединениями фтора и хлора. В 80-е годы прошлого столетия для этого процесса использовались катализаторы на основе цеолитов. Одними из первых катализаторов были получены кальциевые формы, а также декатионированные. В них вводили палладий и платину. Если же заменить их на родий и иридий, то активность данного катализатора

резко снизится, что влияет на выход продукта, так как основным продуктом являются продукты крекинга [15].

Известен метод изомеризации, при котором н-бутилены контактируют с сырьем, содержащим нормальные бутилены, с содержащим цеолитоподобным молекулярным ситом из группы MnAPSO, SAPO, CoAPSO, MgAPSO, FAPO. Для осуществления данной реакции в реакционную смесь добавляют воду от не менее 0,1%, но не более 5%. Недостатком данного способа является низкий выход изобутилена и сложность приготовления катализатора, а также, его быстрая дезактивация [30].

Для обеспечения высоко выхода октанового числа изомеризата, используют более активный катализатор, а именно хлорированную окись алюминия. Но у данного катализатора есть и свои недостатки. Также, как и все катализаторы, в состав которых входит хлор, в процессе производства их активность со временем снижается. Происходит это из-за того, что они теряют со своей поверхности хлор. Для предотвращения этого вводят в сырье хлорсодержащие соединения, который помогают поддерживать высокую активность катализатора. Но из-за их добавления появляется необходимость в промывке щелочью для избавления от органического хлора. Основным недостатком данного катализатора – это его чувствительность к каталитическим ядам, таким как вода, азот, различные металлы. Поэтому требуется очень тщательно подготовленное сырье. Данный вид катализатора не подвергается регенерации и общий срок службы составляет максимум пять лет [22].

Существует метод, суть которого заключается в использовании катализатора оксид кремния. Его, как и оксид хрома, также наносят на оксид алюминия для стабилизации. Для осуществляется данного нанесение воздействуют высокой температурой. А также паровоздушной смесью. Основным недостатком данного катализатора – это неоднородность

распределения оксида кремния на поверхности оксида алюминия. Из-за этого снижается селективность изомеризации [28].

Существует возможность установки в систему неподвижного слоя катализатора. Реакция в данном случае протекает так же при повышенных температурах, не менее 400 и не более 550 °С, при атмосферном давлении. Среда – водяной пар. Основой данного катализатора является фтор, который наносится на оксид алюминия. К основным недостаткам можно отнести низкий выход изобутилена [32].

Существует метод, схожий по сущности. Он включает в себя контакт смеси, которая содержит в себе воду и н-бутилены, с катализатором в соотношении 0,5 к 10. Данный процесс происходит при повышенной температуре. Общее название данной реакции – скелетная, с содержанием соединений общей формулы от 5 до 15 %. Недостатком этого метода является низкая стабильность катализатора изомеризации [23].

Изобутан-изобутиленовую фракцию в качестве исходного сырья на первом этапе отделяют от тяжёлых углеводородов при помощи ректификационной колонны, а также испаряют смесь до газообразного состояния. Как только тяжёлые углеводороды накопятся до определенного количества, их отправляют складироваться. Бутиленовую фракцию с повышенной температуры из паровой фазы отправляют вместе с водяным паром для дальнейшего нагрева в печь, после чего подают вместе с катализатором в реактор. Процесс изомеризации проводят при температуре не менее 520 сам процесс идет в слое катализатора. Давление при данном процессе должно быть не более 1,5 кг/см<sup>2</sup>. Сырье используют в соотношении 1:(4-8). После реактора изомеризат подвергают при помощи котлов утилизаторов, в которых идет выработка вторичного пара, после чего его охлаждают и отмыывают, после чего подают на компримирование. Образующийся при охлаждении и конденсации конденсат контактного газа отстаивают от углеводородов на узле отстоя. После узла компримирования в жидкой фазе изобутиленовую фракцию подают на узел выделения для

отгонки от легких и тяжелых углеводородов и концентрирования методом ректификации [39].

## 1.2 Способы выделения чистого изобутилена

В наше время открыто много методов, благодаря которым можно выделить изобутилен из фракции  $C_4$  углеводородов. Большинство из них имеет чисто исторический интерес, так как имеют множество нюансов и недостатков. После выделения бутадиена (если он содержится в исходной смеси) изобутилен является самым реакционноспособным углеводородом и образует более высококипящие соединения с химическими реагентами, которые затем легко отделяются от остальных углеводородов  $C_4$ . В качестве химического реагента могут использоваться фенолы, вода, спирты, серная кислота и другие соединения. В дальнейшем кипящее производное изобутилена способно легко разлагаться на его исходные компоненты, на этой стадии и будет выделяться чистый изобутилен.

Гютенбург выделял два метода извлечения изобутилена:

- химический, который был основан на взаимодействии изобутилена с разными органическими веществами;
- физический, который включал в себя абсорбцию, азеотропную и экстракционную дистилляцию и ректификацию [16].

Для данного процесса можно использовать керосиновую фракцию в качестве адсорбера. Содержание исходного газа может включать в свой состав такие составляющие, как изобутилен, пропан, метан, бутан и так далее. Абсорбент и газ двигаются противотоком друг к другу. Благодаря этому изобутилен практически полностью абсорбируется.

Из-за очень схожего значения температур кипения у всех составляющих  $C_4$  фракции, появляется сложность в их разделении. Для упрощения данного процесса добавляют агенты, которые помогают увеличить летучесть, а также уменьшают упругость пара углеводородов. Если происходит уменьшение добавленного агента за счет ухода его из системы вместе с парами, то данный процесс носит название азеотропной

дистилляцией. В случае, если после процесса агент находится в остатке, то это экстрактивная дистилляция [17].

### **1.2.1 Экстрактивная ректификация**

Составляющие C4 фракций углеводороды, как говорилось ранее, имеют близкую по значению температуру кипения своих компонентов. Из-за этого образуются смеси двух или более жидкостей, которые практически невозможно разделить. Такие смеси носят название – азеотропы. Примерами могут служить такие соединения, как: бензол вместе с циклогексаном, или же алканами, имеющие в своем строении C7. что исключает возможность их разделения путем использования классической ректификации. Для достижения полного разделения используется метод экстрактивной ректификации. Суть его заключается в добавлении определенного агента, у которого температура кипения будет высокой. Благодаря этому агенту меняется летучесть веществ в смеси. Такой агент носит название - экстрагент. Зачастую, в качестве этого вещества берутся органические соединения, имеющие функциональную группу. Основным критерием при выборе является его способность к растворению в нём диенов, с условием, что парафиновые будут растворяться плохо. Это необходимо для того, чтобы на определенном этапе появляется необходимость в «отпарке» их из смеси экстрагента. Это приводит к повышению селективности разделения [6].

К недостаткам данного метода можно отнести высокую агрессивность высококарозионных сред, низкая чистота получаемого продукта, а также, высокий выход олигомеров [38].

Описание схемы: Сама установка состоит из ректификационной колонны под номером 1. В разные части данной колонны подаётся исходная смесь, а также флегма и разделяющий агент. Тот конденсатор, что образуется в ходе реакции, отбирается как дистиллятор, так как он является одним из компонентов разделения. В качестве второго продукта разделения отделяется флегмовая жидкость, которая тоже отбирается. Далее, после отбора, смесь направляют в отгонную колонну под номером 2, в которой получается

кубовый агент в качестве кубовой жидкости, далее этот агент возвращается на орошение колонны под номером 1. Так как летучесть компонентов данной смеси и разделяющего агента уже имеет большое различие, то регенерация агента легко осуществляется при помощи ректификации [26].

## 1.2.2 Химическое выделение изобутилена из С4 фракций

### 1.2.2.1 Выделение водными растворами серной кислоты

Серноокислый метод. Начало изучения данного способа положил Бутлеров. В 19-ом веке он показал, что если изобутилен смешать с серной кислотой, то образуется бутилсерная кислота. Температура реакции не должна превышать 42 °С, а концентрация кислоты при взаимодействии должна быть не менее 55 %, но не более 65 %) [7].

Данная реакция представлена на рисунке 3.

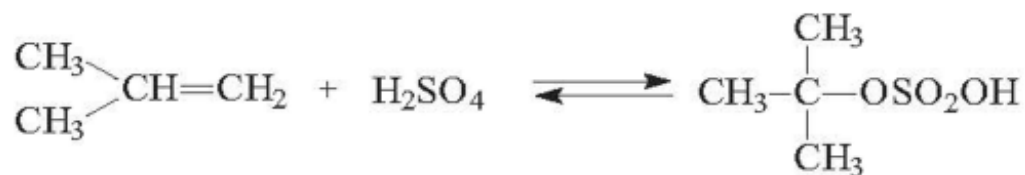


Рисунок 3 – Реакция взаимодействия изобутилена с серной кислотой

Но параллельно протекает реакция олигомеризации, что приводит к небольшим потерям изобутилена. В данную реакцию вступает преимущественно ди-изобутилен, или же три-изобутилен [7].

Если же добавить воды, тогда изобутилсерная кислота вступает в реакцию гидролиза, что приводит к образованию триметилкарбинола [3]. Данный процесс изображен на рисунке 4.

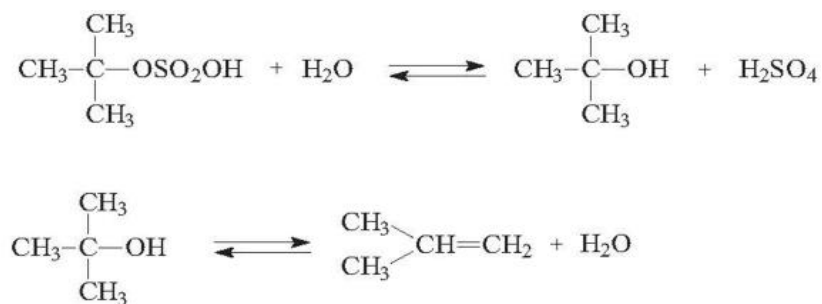


Рисунок 4 – Взаимодействие изобутилсерной кислоты с водой

Благодаря этому способу можно осуществить извлечение изобутилена из смеси. Происходит это потому, что изобутилен реагирует с серной кислотой в 60-100 раз быстрее, чем н-бутилены [7].

Для наилучшего протекания данного процесса, концентрация кислоты должна быть не менее 45 %, но не более 65 %. Если использовать кислоту, концентрация которой будет больше, то вырастет скорость полимеризации изобутилена. Если же концентрация будет ниже указанной, то снизиться скорость основного процесса.

На практике используется серная кислота, концентрация которой варьируется от 60 % до 65 %, благодаря соблюдению данного обеспечивается высокая скорость протекания процесса и в последствии оказывается меньшее воздействие на оборудование, что приводит к понижению коррозии. Это позволяет изготавливать детали из обычной стали [27].

Изобутилен выводится при помощи трех последовательных поглотительных систем. Каждая система представляет из себя отстойник, холодильник и насоса. Благодаря противотоку происходит поглощение изобутилена. Имеющаяся изобутан-изобутиленовая фракция направляется на первую стадию поглощения, а кислоту направляют на третью. Самым главным аспектом успешного протекания реакции – это интенсивное перемешивание, которое обеспечивает интенсивное смешивание компонентов [27].

Температурный показатель является очень важным, так как скорость извлечения изобутилена зависит именно от температуры. Наилучшей для данной реакции считается 40 °С. Это обуславливается тем, что при более

высоких температурах происходит нежелательная полимеризация. Так же, скорость извлечения зависит от времени контакта. Если время контакта увеличить, начинается поглощение не только изобутилена, но и изобутилена. Так же существует зависимость от концентрации изобутилена в фракции, и как уже говорилось ранее, интенсивности перемешивания. Наибольшая селективность обеспечивается при эмульгировании кислоты в углеводородах.

Протекание данной реакции осуществляется на поверхности кислоты, так как система гетерогенная. Именно потому и появилась необходимость в активном перемешивании компонентов системы. Это обеспечивает наилучшее поглощение изобутилена серной кислотой [9].

#### **1.2.2.2 Выделение через простые эфиры**

Для предотвращения присутствия изобутена на стадии олигомеризации используют С4 фракции вместе с изобутиленом. После их взаимодействия образуется простой эфир по реакции со спиртом, после которой следует перегонка. Используют именно эти компоненты, так как они легко изомеризуются, в результате чего получаются вещества, которые можно повторно подвергать процессу крекинга с получением изобутена. Во избежание накопления лишнего выделившегося вещества используют продувку [10].

После выделения при помощи растворителя можно провести перегонку полученного раствора изобутилена. При выделении изобутилена потребляется намного меньше энергии за счет разложения МТБЭ. Существуют недостатки и у данного процесса. И их суть в использовании еще более высоких температур, а также, в необходимости разбавлять пар на стадии разложения МТБЭ. Это усложняет процесс очистки изобутилена [10].

### **1.3 Гидратация изобутилена**

Схема процесса подразделяется на два этапа:

– Первый этап включает в себя процесс гидратации, в ходе которого получают триметилкарбинол. Данная реакция изображена на рисунке 5.

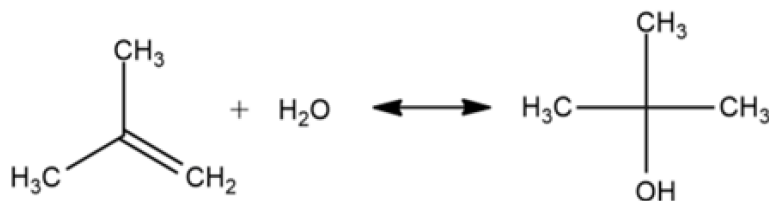


Рисунок 5 – Процесс гидратации, с получением триметилкарбинола

– Второй этап представляет собой дегидратацию полученного триметилкарбинола, с дальнейшим получением изобутилена. Данный процесс изображен на рисунке 6 [2].

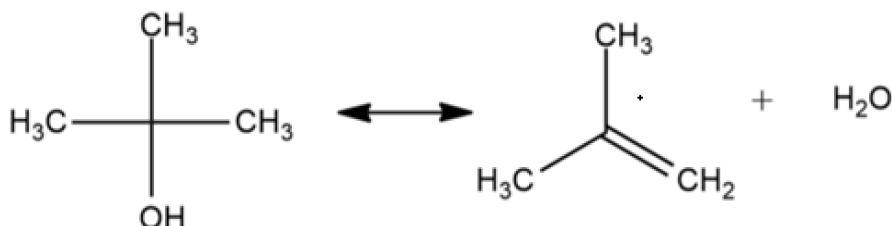


Рисунок 6 – Реакция дегидратации триметилкарбинола

Для наилучшего протекания реакции с минимальным количеством побочных реакций, используются катионно-обменные катализаторы, а именно сульфокатиониты. Наиболее распространен в использовании катализатор формованного катионита КУ-2-23 ФПП, размер гранул которого достигает 5x15 мм. Данный сульфокатионит обладает высоким гидравлическим сопротивлением, что помогает ему меньше изнашиваться и увеличивает период его работы до 6000 часов. Этот факт позволяет использовать для данного процесса реактора колонного типа [11].

Для наилучшего протекания процесса гидратации на производствах обычно используют параллельно работающие вертикальные гидрататоры.

Процесс внутри представляет собой противоток воды и исходной смеси углеводородов. Температура в данном реакторе должна быть от 80 до 95 °С, а давление в системе находится в диапазоне 17,5–20,0 кгс/см<sup>2</sup>.

Иногда данный процесс дополняют отмывкой сырья. Осуществляется данный процесс в отмывной колонне. Промывная вода после данного процесса отправляется в канализацию, а полученное сырье далее поступает на дальнейший синтез и выделение триметилкарбинола [11].

Исходное сырье направляют в нижнюю часть гидрататора при помощи распределительного устройства. При помощи катализатора протекает процесс гидратации исходной смеси, что приводит к образованию триметилкарбинола. Воду на гидратацию подают в виде непрерывного потока в верхнюю часть второго гидрататора, с верха которого выходит изобутановая фракция с небольшим содержанием изобутилена, которую охлаждают в теплообменнике, собирают в ёмкости и направляют в ректификационную колонну для удаления различных примесей, таких как димеры, продукты побочных реакций, и триметилкарбинол. Давление в реакторе должно находиться в диапазоне 3,5–5,5 кгс/см<sup>2</sup>, а температура не менее 65, но не более 115 °С). Полученные побочные продукты реакции из куба ректификационной колонны отправляют в отмывную колонну вместе с и водным слоем из узла газоразделения. Изобутан-возврат с верха ректификационной колонны отводят на склад [31].

Водный раствор триметилкарбинола снизу ректификационной колонны отправляется в колонну на разделение триметилкарбинола и воды. Отмытые от ТМК димеры собирают в верхней части отмывной колонны, откуда направляют в отстойник (для приема фракции, димеров) и далее на склад. Газообразные углеводороды из отстойника направляют на факел [12].

Образующийся в гидрататоре ТМК из куба гидрататора в виде слабого водного раствора направляют в отпарную колонну (давление куба 0,1–0,66 кгс/см<sup>2</sup>, температура куба 100–114 °С) для концентрирования. Из дистиллята отпарной колонны концентрированного раствора ТМК легкие углеводороды

удаляют в колонне отгонки (температура куба 80–95 °С). С верха колонны отгонки пары азеотропа ТМК и фракции С4 конденсируются, сконденсировавшиеся ТМК и углеводороды С4 подают в колонну отгонки в виде флегмы, а газообразные углеводороды выводят на факел. Кубовый продукт колонны отгонки подают на дегидратацию ТМК. В дегидрататорах ТМК разлагается на изобутилен и воду. Воду из куба дегидрататоров подают в колонну отпарки. Изобутилен с верха дегидрататора направляют в парциальный конденсатор, где конденсируются тяжелые компоненты (ТМК, вода и др.), и далее собирают в отстойнике, где изобутилен отделяют от конденсата, который собирают в ёмкости и подают на верх слоя катализатора вместе с питанием в дегидрататор [14].

Изобутилен в виде газа отмывают от содержащегося в нем триметилкарбинола при помощи колонны отмывки. После чего его направляют на отделение от капель в газосепаратор и после, направляют на компрессор для компримирования. Водный слой из газосепаратора и буферной ёмкости сбрасывают в ХЗК.

Скомпримированный изобутилен подают в колонну для ректификации изобутилена от продуктов побочных реакций. Изобутилен-ректификат направляют в колонну для осушки. Осушенный товарный изобутилен отводят потребителю или на склад. Для очистки, циркулирующей фузельной воды от ионов серной кислоты предусмотрены фильтры-отделители, заполненные ионообменной смолой. После загрузки фильтров-отделителей ионообменной смолой проводят взрыхление, отмывку, активацию паровым конденсатом, а регенерацию – натриевой щелочью [33].

После проведенных операций промывные воды, раствор щелочи направляют в емкость для приема вод взрыхления, регенерации и промывки ионообменных смол из фильтроотделителей и хим. загрязненных вод, а избыток промывных вод после удовлетворительного анализа сбрасывают в ХЗК. Если на стадии отмывки используется циркуляционная вода, то её повторно направляют в процесс [12].

Данный способ параллельно работающих колонн реакционно-ректификационного типа имел широкий круг пользования во многих странах. В качестве катализатора использовали гетерогенные системы, выполняющие еще и роль насадок в колонне ректификационного типа [13].

Но как только появились установки для каталитического крекинга, в основе которых лежит использование катализаторов на цеолитной основе, и обладающие способностью к изомеризации, многие предприятия стали обладателями в качестве получаемых продуктов фракциями С4. Бутадиен, присутствующий обычно в данном виде фракций, в процессе крекинга не образуется, поэтому отсутствовал в составе получаемых фракции углеводородов. По этой причине заводы, имеющие установки каталитического крекинга, предпочитают использовать изобутилен для получения высокооктановых добавок к автомобильным бензинам, а оставшуюся фракцию отправляют другим потребителям

Начало процесса состоит в синтезе метил-трет-бутилового эфира, после чего, при помощи экстрактивной ректификации, полученную смесь разделяют на её составляющие. Полученные н-бутилены направляются на реакцию изомеризации, после чего, его возвращают в рецикл метил-трет-бутилового эфира. Изобутан, отделенный от смеси, направляют на дегидрирование, а также, его можно использовать как сырье для реакции пиролиза [2].

Благодаря данной установке, многие предприятия получили возможность дополнительно производить изобутилен, благодаря мощным блокам дегидрирования. Так распространилось производство одного из самых дефицитных мономеров. Само производство стало экологически безопасным безотходным, благодаря переработкам тяжелых нефтяных фракций.

В настоящий момент в нашей стране действуют три работающие промышленные установки. Их действие заключается в выделении изобутилена из уже очищенной фракции от побочных продуктов [25].

С момента открытия данного метода, химики уже смогли увеличить степень извлечения изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции на 99,5%мас. Большим толчком к таким изменениям была замена катализатора КУ-2ФПП червячковой формы на кольцевую. Достичь таких изменений удалось за счет увеличения активной поверхности катализатора в два раза. Увеличение содержания сульфо-групп в катионите также позволило повысить скорость гидратации изобутилена [10].

### **1.3.1 Получение концентрированного водного раствора триметилкарбинола с использованием макропористых сульфокатионитов**

Одними из основных способов извлечения изобутилена в промышленности являются процессы, суть которых заключается в проведении гидратации изобутилена, выделении концентрированного водного раствора триметилкарбинола при дальнейшем проведении его разложения до изобутилена и воды. Осуществляется данный процесс на сульфокатионитных катализаторах [19, 20].

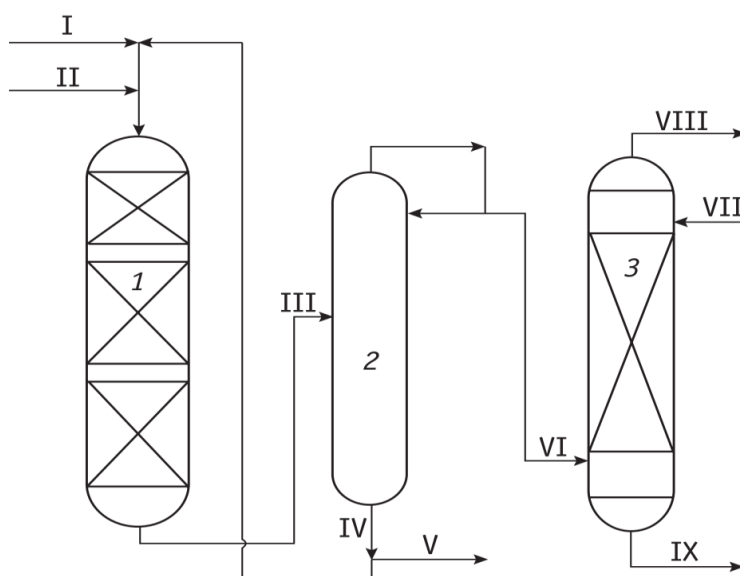
На данный момент, в Российской Федерации, концентрированный раствор триметилкарбинола получают по действующей схеме, представленной на рисунках 6-7, на таких предприятиях, как: ООО «Тольяттикаучук» город Тольятти, а также в Тобольске. Подобное производство изобутилена также существует в Нижнекамске на предприятии ОАО «Нижнекамскнефтехим», но там имеется технология получения концентрированного водного раствора ТМК с использованием макропористых сульфокатионитов [35].

Однозначного вывода о предпочтительности того или иного метода получения нет, каждый из названных методов имеет свои плюсы и минусы.

Для получения изобутилена высокой концентрации на предприятии ОАО «Нижнекамскнефтехим» используют, предварительно очищенную от бутадиена-1,3, бутилен-изобутиленовую фракцию. Сама система представляет из себя противоточный процесс в реакционно-экстракционных

реакторах [40]. Для исходного сырья преимущественно используется изобутан-изобутиленовая фракция(ИИФ), так как в сравнении с бутан-изобутиленовая фракцией, при использовании ИИФ протекает меньше параллельных побочных реакций. Побочные реакции возникают даже несмотря на то, что используется большой избыток воды для их подавления. Так как в БИФ присутствуют такие вещества, как бутен-1, транс-бутен, бутадиен-1,3, а также цис-бутен-2, которые способствуют появлению таких реакций, как образование димеров, бутениловых спиртов, а также вторичных бутиловых спиртов [36].

Для увеличения производительности изобутилена высокой концентрации, одним из оптимальных вариантов является использование параллельно работающих реакторов реакционно-экстракционного и проточного типов в одной установке. Принципиальная схема оформления реакторного узла данного процесса представлена на рисунке 7[5].



1 – проточный реактор; 2 – ректификационная колонна; 3 – реактор реакционно-экстракционного типа. Потoki: I – БИФ; II и VII – вода; III – смесь углеводородов, ТМК и воды; IV, V и IX – водные растворы ТМК; VI и VIII – C4-углеводороды

Рисунок 7 – Принципиальная схема реакторного узла совмещенного процесса синтеза триметилкарбинола с использованием реакторов проточного и реакционно-экстракционного типа.

В случае использования данного производства появляется необходимость в добавке дополнительного реактора и ректификационной колонны, к уже существующему технологическому оборудованию. В таком случае изобутан-изобутиленовую фракцию подают в трубчатый реактор проточного типа под цифрой 1, который имеет один или несколько слоев с катализатором [24, 25], в котором большая часть изобутилена вступает во взаимодействие с водой, образуя триметилкарбинол. В потоке VI углеводородная фракция после разделения её из смеси отправляется из колонны 2 в реакционно-экстракционный реактор номер 3. Там происходит полное извлечение остатков изобутилена из смеси. Потоки отработанной углеводородной фракции (VIII) и водных растворов триметилкарбинола (V и IX) далее перерабатываются по привычной технологической схеме существующего и действующего производства.

Использование представленной схемы производства позволяет получить высокую степень извлечения изобутилена из бутан-бутиленовой фракции. На первых этапах при выходе из реактора можно получать раствор триметилкарбинола высокой концентрации, а также, снизить количество подаваемой воды в реактор второй стадии, что позволит снизить затраты на энергопотребление, необходимого на стадии конвертирования триметилкарбинола [37].

### **1.3.2 Описание катализатора КУ-2-23ФППФ**

Процесс гидратация изобутилена осуществляют в реакторах реакционно-экстракционного типа. В качестве катализатора используется сульфокатионитный формованный полипропиленовый катализатор. Сам катализатор КУ-2-23 ФПП выполняющий двойную роль: катализатора и насадки. Представляет из себя смесь двух катионитов, а именно:

– КУ-2, который представляет из себя гелевый сульфокатионит. Строение мелкое гранулометрическое, гранулы в форме колец светло-серого или темно-серого цвета. Класс опасности – 4. Сам катализатор является активным, сочетающим в себе свойства кислотного катализатора, а также массообменной насадки. Недостатки: высокая степень набухаемости, недостаточную селективность и низкую термическую стабильность.

– КУ-23ФПП, представляющий собой сополимер стирола и дивинилбензола. Техническая характеристика: макропористый, темно-серого цвета. К преимуществам относится высокая химическая стойкость к воздействию окислителей, которые не растворяются в воде, а также к кислотам. Активная группа – сульфогруппа [15].

Вывод по теоретической части:

В теоретической части проведён анализ существующих способов получения изобутилена и его выделения в чистом виде из С4-фракций. Рассмотрены преимущества и недостатки основных промышленных процессов получения чистого изобутилена.

## 2 Технологическая часть

### 2.1 Описание технологического процесса получения концентрированного водного раствора триметилкарбинола в ООО«Тольяттикаучук»

«При помощи установки БК-4 из бутилен-изобутиленовой фракции производства дивиниловых каучуков, изобутан-изобутиленовой фракции установки производства бутилкаучуков и изобутилен содержащих отходов различных производств выделяют изобутилен высокой чистоты» [15].

Описание первой части схемы будет представлено по рисунку 8

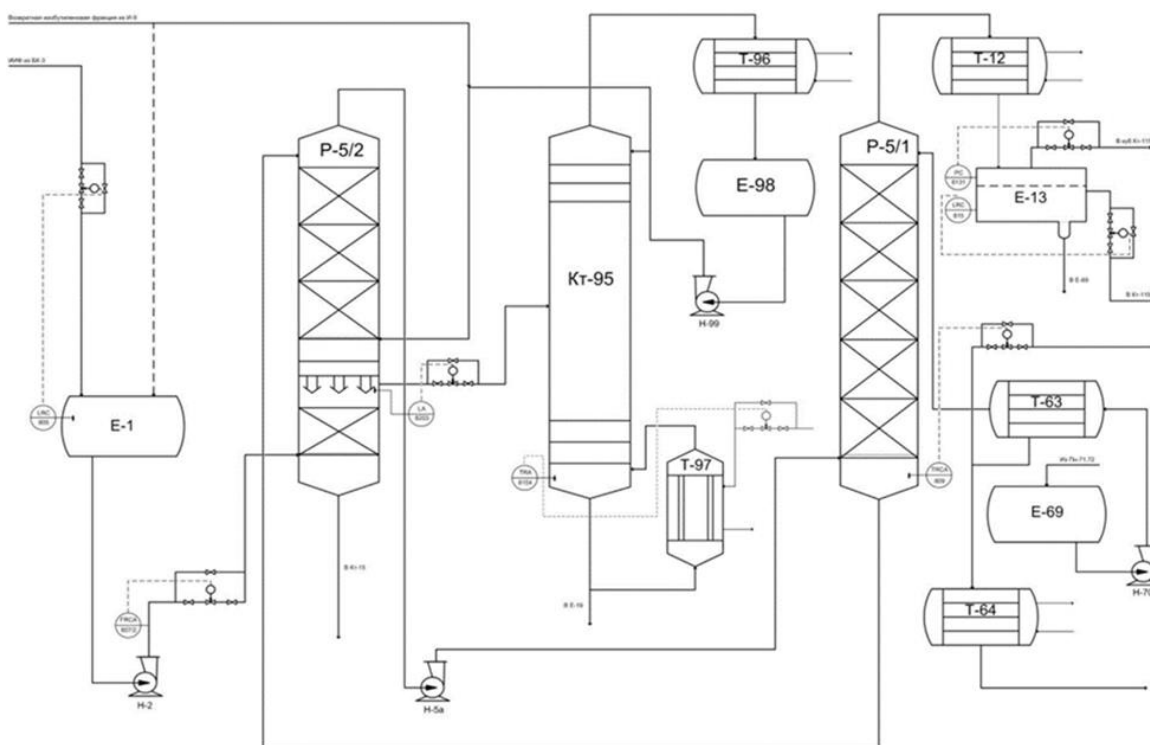


Рисунок 8 – Принципиальная технологическая схема реакторного блока последовательной гидратации изобутилена

«Извлечение изобутилена из С4 фракции проходит в несколько стадий:  
– реакция изобутилена с водой с получением триметилкарбинола;

- разложение триметилкарбинола;
- очистка технологической воды.

Гидратация изобутилена происходит по следующей схеме:



или по стадиям:



Тепловой эффект реакции гидратации равен 12000 ккал/кмоль» [15].

Процесс гидратации изобутилена проводится в реакционно-экстракционном режиме при температуре 80-95°C и давлении 1,75-2,0 МПа (17,5-20 кгс/см<sup>2</sup>) [15].

«Использование экстракционно-реакционного противотока на стадии гидратации позволяет обеспечить высокие скорости гидратации по всей высоте слоя катализатора.

Катализатор КУ-2-23ФПП на стадии гидратации обеспечивает конверсию изобутилена не менее 85 %.

При использовании в качестве сырья изобутан-изобутиленовой фракции побочным продуктом являются димеры изобутилена» [15].

«При использовании в качестве сырья бутилен-изобутиленовой фракции побочными продуктами, кроме димеров изобутилена, являются продукты гидратации бутиленов.

Процесс дегидратации триметилкарбинола ведут при давлении 0,06Мпа при температуре около 85°C. Используется ионообменный катализатор типа КУ-2-23 ФПП. Уравнения, описывающие процесс,

приведены выше. Для осуществления процессов гидратации/дегидратации используется катализатор на основе катионитов марок КУ-23П, КУ-2П с матричным материалом – полипропиленом. Композиция поставляется в форме гранул» [15].

«Катализатор КУ-2-23ФПП на стадии дегидратации обеспечивает проектную производительность по изобутилену в течение 5000 – 10000 часов.

Ведение технологического процесса осуществляется, в основном, в автоматическом режиме, но в отдельных случаях допускается ручное регулирование или регулирование шунтом клапана на период отключения его на ремонт или чистку» [15].

Получение азеотропа триметилкарбинола путем гидратации изобутилена с получением слабого водного раствора: «Сырье – бутилен-изобутиленовая фракция из отделения Д-1 или изобутан-изобутиленовая фракция из БК-3 (или отделения Д-1а), изобутан возврат-ректификат из отделения И-3 поступает в емкость Е-1.

В теплообменнике Т-3 при помощи оборотной воды происходит предварительное охлаждение сырья для получения изобутилена. Уровень в емкости Е-1 автоматическим регулятором, исполнительный механизм которого установлен на подаче сырья в емкость Е-1, а расход замеряется прибором FT 352. Расход изобутана-возврата-ректификата из отделения И-3 регулируется клапаном поз. 8170» [15].

«Емкость Е-1 представляет собой в сборник сырья для выделения изобутилена из различных источников. Предусмотрен прием возвратной изобутан-изобутиленовой фракции из И-3-9, от насосов кубового остатка колонны КТ-48, изобутилен-бутиленовой фракции из отделения Д-1.

Давление в емкости Е-1 поддерживается в автоматическом режиме, путем сброса на факел и подачей азота в верхнюю часть сборника» [15].

«Гидратация изобутилена проводится в одном или одновременно в двух, последовательно или параллельно работающих, вертикальных

цилиндрических аппаратах Р-5/І, Р-5/ІІ. Последовательная и параллельная работа гидрататоров предусмотрена для увеличения выпуска изобутилена ректификата. Последовательное соединение гидрататоров Р-5/І, ІІ с промежуточным выводом углеводородного потока над первым слоем катализатора в Р-5/ІІ и получением концентрированного ТМК обеспечивает высокую степень извлечения изобутилена при значительно меньшей подаче воды на стадию гидратации. В связи с этим можно уменьшить объемное соотношение воды с 1:8 до 1:3 (углеводородной фракции С4 и парового конденсата)» [15].

«Гидратация изобутилена из изобутилен-содержащих фракций проводится в Р-5/І и Р-5/ІІ на катализаторе КУ-2-23ФПП, который располагается в средней части аппарата: Р-5/І – пятью слоями по 2 м высотой каждый; Р-5/ІІ – четыре слоя катализатора. Первый и второй слои катализатора разделены перегородкой, обеспечивающей проход среды только в одном направлении.

Подача сырья в гидрататоры из ёмкости-сборника Е-1 осуществляется при помощи насосов поз. Н-2/1,2. Регулирование подачи осуществляется в автоматическом режиме путем сброса среды с нагнетания обратно в емкость и клапанами на нагнетании» [15].

«Пройдя слой катализатора, возвратная углеводородная фракция отслаивается в верхней части гидрататоров Р-5/І,ІІ и поступает через теплообменник Т-12/І,ІІ в сепаратор-отстойник Е-13.

Уровень раздела фаз поддерживается регуляторами автоматически, клапаны которых установлены на линии вывода углеводородной фракции с верха гидрататоров Р-5/І, ІІ после теплообменника Т-12/І, ІІ.

Предусмотрена подача непрореагировавшей углеводородной фракции (БИФ или ИИФ) после холодильников Т-12/І,ІІ помимо отстойника Е-13 на питание колонны КТ-115 или, минуя ее, в 30 отделения Д-1, Д-1а. Теплообменник Т-12 служит для регулирования температуры

углеводородной фракции. Теплообменник охлаждается обратной водой» [15].

«Технологическая вода на гидратацию поступает в верхнюю часть реакторов-гидрататоров Р-5/1,2. В зоне подачи смонтировано распределительное устройство. Для подачи воды используется насос Н-70. Вода находится в емкости-накопителе Е-69. Технологическая вода перед подачей нагревается в теплообменнике Т-63, где рекуперируется тепло фузельной воды, выходящей из нижней части аппарата КТ-15. Подача фузельной воды осуществляется в автоматическом режиме при помощи регуляторов.

Раствор триметилкарбинола из реакторов-гидрататоров поступает для разделения в ректификационную колонну поз. КТ-15. Забор раствора осуществляется из нижней части реакторов. Регулирование температуры в реакторах-гидрататорах осуществляется с помощью теплообменников Т-63 и Т-64. Значение температуры поддерживается в пределах 80-95 °С. Давление в гидрататоре также поддерживается на определенном уровне. Оно не должно превышать 23 кгс/см<sup>2</sup>.

Для достижения максимальной степени извлечения изобутилена предусмотрен промежуточный отбор углеводородной фракции, содержащий триметилкарбинол, из гидрататора Р-5/2. Промежуточный отбор выполнен путем установки тарелки между слоями катализатора. Газовая фаза проходит через тарелку. Жидкая не поступает с нее вниз. Смесь, находящаяся под тарелкой, разделяется на слои. Водный и углеводородный. Оба слоя содержат триметилкарбинол» [15].

«Углеводородный слой из-под «глухой» тарелки Р-5/II поступает на ректификацию от ТМК в колонну КТ-95.

Ректификационная колонна КТ-95 служит для выделения триметилкарбинола из углеводородной фазы. Для обогрева кубовой части колонны используется выносной кипятильник поз. Т97. Теплоносителем, обеспечивающим нагрев, является водяной пар. Из 31 верхней части колонны

выходят пары дистиллята. Они попадают в конденсатор Т-96. Он охлаждается оборотной водой. Определяющим параметром работы ректификационной колонны Кт-95 является давление в колонне, которое поддерживается автоматически. После частичной конденсации парожидкостная смесь поступает в емкость-сепаратор Е-98. Здесь жидкая фаза отделяется от газовой фазы. Данная фаза состоит из несконденсировавшихся газов направляется на факел. Жидкая фаза при помощи насосов Н-99/І, ІІ направляется в ректификационную колонну Кт-95, в качестве флегмы. При наличии избытка жидкой фракции ее направляют в гидрататор Р-5/ІІ на глухую тарелку» [15].

«Схемой предусмотрено использование насоса Н-2/ІІ вместо насосов Н-99/І, ІІ.

Подача флегмы оказывает существенное влияние на чистоту продуктов разделения ректификационной колонны. Ее расход поддерживается автоматическим регулятором. Из ректификационной колонны Кт-95 удаляется кубовый остаток. Он, охлаждаясь в теплообменнике Т-96а, направляется в сборник Е-19 через соответствующий клапан.

При последовательной работе гидрататоров Р-5/І,ІІ весь объем углеводородного сырья из сборника Е-1 поступает в пространство нижней части реактора Р-5/ІІ через распределительное устройство. Расход сырья в гидрататор Р-5/ІІ поддерживается автоматически. На этой же линии установлен байпас с регулятором расхода поз. 8125 со сбросом в емкость Е-1. Между 1 и 2 слоями катализатора в гидрататоре Р-5/ІІ установлена распределительная перегородка, под которой из реакционной смеси выделяется и собирается углеводородная фаза, содержащая ТМК. Углеводородный поток по уровню раздела фаз поступает в ректификационную колонну Кт-95, где кубом получают концентрированный ТМК, а верхом отгоняются углеводороды С4. Уровень раздела фаз под распределительной перегородкой выдерживается автоматическим регулятором. Дистиллят колонны Кт-95 возвращается в гидрататор Р-5/ІІ над

распределительной перегородкой. Высококипящий поток ректификационной колонны КТ-95 направляется в емкость Е-19» [15].

«Углеводороды С4 прошедшие через реактор Р-5/II, выделяются в верхней части аппарата и направляются в реактор Р-5/I на нижнее распределительное устройство. Выделение отработанных углеводородов производится в верхней части реактора Р-5/1. Там же происходит их отслаивание от механически унесенной воды. Далее они выводятся через холодильник Т-12/I в емкость-сборник Е-13» [15].

«Подогретая технологическая вода подается в верхнюю часть реактора Р-5/I. Для подачи используется насос Н-70. Нагрев технологической воды осуществляется фузельной водой колонны КТ-15 в теплообменнике Т-63. Процесс нагрева регулируется в автоматическом режиме, путем управления клапаном подачи воды в Р-5/I. Водный раствор триметилкарбинола из реактора Р-5/I поступает в реактор Р-5/II. Пройдя через реактор Р-5/II сверху вниз, поток водной фазы направляется на разделение в ректификационный аппарат КТ-15.

Для нормального течения процесса гидратации в реакторах Р-5/I, II необходимо контролировать температуру и давление. Давление поддерживается клапаном, расположенным на линии выхода водного раствора триметилкарбинола в ректификационную колонну КТ-15. Температура регулируется клапаном на байпасе теплообменника Т-63 в пределах 85-90°C. Углеводородная фаза из реакторов Р-5/I, II направляется для отделения водной фазы и триметилкарбинола в отстойную емкость Е-13. Отделенная вода направляется в колонну Кн-6. Уровень раздела фаз и давление в емкости Е-13 поддерживаются автоматически» [12].

Дальнейшее описание технологического процесса разделения идет по рисунку 9.

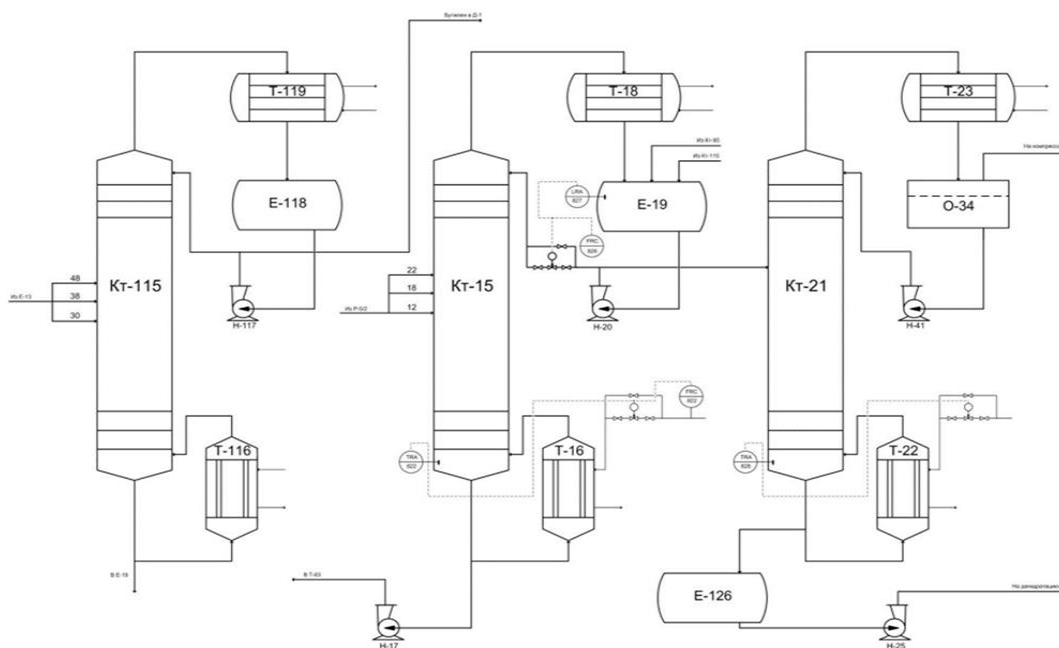


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема блока разделения

«Предусмотрена подача углеводородной фазы из реакторов Р-5/І, ІІ помимо Е-13 в Кт-115 (в случае вывода в ремонт Е-13).

Углеводороды из Е13 подаются в колонну Кт-115. В зависимости от состава углеводородной фазы подача может осуществлять на разные тарелки. Можно выбрать 48, 38 и 30-ую тарелки. Также есть альтернативный вариант подачи в отделение Д-1.

Углеводородная фракция очищается от триметилкарбинола и димеров в колонне Кт-115 методом ректификации. Тепло на проведение процесса подается через теплообменник-испаритель Т-116. Теплоносителем является водяной пар. Уровень и давление в колонне поддерживается автоматически. Конденсат после испарителя Т-116 собирается в сборнике Е-116а» [22].

«Парообразные углеводороды выходят из верхней части колонны Кт115 и направляются в конденсатор Т-119. Пары охлаждаются обратной водой. Происходит частичная конденсация. Не сконденсировавшихся газы направляются на факельную установку для сжигания. Давление в колонне

поддерживается клапаном, установленным на линии сброса газа на уровне 0,35-0,55 МПа.

Сконденсированные углеводороды из конденсатора Т-119 поступают в сборник Е-118, откуда после отстоя от воды углеводороды направляются в сборник Е-118а. Из емкости Е-118а жидкая фаза поступает в верхнюю часть колонны Кт-115 в качестве флегмы насосом Н-117. Избыточное количество углеводородов отводится: бутилены в отделение Д-1, а изобутан-возврат – в отделение Д-1а. Во избежание замерзания в зимнее время в линию возвратной углеводородной фракции в отделения Д-1, Д-1а разрешается подача метанола из емкости Е-109 насосом Н-110.

Расход флегмы и уровень в сборнике Е-118а поддерживаются автоматическими регуляторами. Существует возможность подачи возвратной углеводородной фракции насосом Н-117 в отделение Д-1 или в отделение Д-1а» [15].

«Кубовый продукт колонны Кт-115, пройдя холодильник Т-121, охлаждаемый оборотной водой, поступает в куб промывной колонны Кн-6 для отмывки димеров от ТМК. Расход кубового остатка из нижней части колонны Кт-115 контролируется автоматически через клапан на линии подачи продукта в промывную колонну Кн-6.

Насадочная отмывная колонна Кн-6, загруженная кольцами Рашига 25×25 на высоту 3,0 м, предназначена для отмывки димеров от триметилкарбинола.

В отмывочную колонну Кн-6 фузельная вода поступает из емкости Е-69. Подача осуществляется в верхнюю часть колонны насосом Н-70а. Предварительное охлаждение фузельной воды происходит в теплообменнике Т-70а. Теплоносителем является оборотная вода. Расход фузельной воды поддерживается автоматически» [15].

«В верхней части колонны Кн-6 отслаиваются очищенные от триметилкарбинола димеры изобутилена, которые далее поступают в отстойник О-40.

Откачка димеров производится насосом Н-35 периодически в Д-12 или Д-3.

Газообразные углеводороды с верха отстойника О-40 выводятся в емкость Е-103 через испаритель Т-23а.

Кубовый остаток колонны Кн-6, представляющий из себя раствор триметилкарбинола в воде, подается в ректификационную колонну Кт-15 на разделение. Давление в колонне Кн-6 поддерживается автоматическим регулятором. Водный раствор ТМК из куба гидрататора Р-5 подается на питание колонны Кт-15 на одну из тарелок 12, 18 или 22 в зависимости от содержания ТМК.

Колонна Кт-15 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т16» [15].

«Паровой конденсат после испарителя Т-16 собирается в сборник Е16а, откуда самотеком поступает по коллектору в емкость Е-106, пройдя предварительно холодильник Т-105. Уровень в сборнике Е-16а поддерживается регулятором поз. 823, клапан которого установлен на выходе конденсата из сборника Е-16а в коллектор.

С верха колонны Кт-15 пары азеотропа ТМК–вода и легкие углеводороды С4 поступают в конденсатор Т18, в трубное пространство которого подается обратная вода. Конденсат из Т-18 самотеком поступает в сборник Е-19, несконденсированные легкие углеводороды из сборника Е-19 поступают в испаритель Т-23а для конденсации ТМК» [24].

«Азеотроп ТМК из сборника Е-19 насосом Н-20 в постоянном количестве подается в виде флегмы на верх колонны Кт-15. Постоянство подачи выдерживается регулятором поз. 826, клапан которого установлен на линии подачи флегмы в колонну.

Избыток по уровню в сборнике Е-19 подается в колонну Кт-21 для отгонки растворенных углеводородов.

На питание колонны Кт-15 постоянно подаются на отпарку фузельная вода из куба дегидрататора Т-28/І, ІІ насосом Н-37 и избыток

циркуляционной воды с ТМК из куба промывной колонны Кт-38 насосом Н-39» [15].

«Из куба колонны Кт-15 часть фузельной воды насосом Н-17 по уровню в кубе колонны Кт-15 подается в теплообменник Т-63 и далее через холодильник Т-64 в фильтры-отделители Пн-71 и Пн-72 на очистку от анионов серной кислоты. Другая часть насосом Н-17 подается в испаритель Т-49/II для обогрева колонны Кт-48, после чего также поступает через аппараты Т-63 и Т-64 на очистку.

Для исключения полной остановки установки на время ремонта колонны Кт-15 в зимних условиях и возможности циркуляции слабого водного раствора ТМК, минуя колонну Кт-15, предусмотрена перемычка между линией питания колонны Кт-15 и линией нагнетания насоса Н-17. Колонна Кт-21 предназначена для отгонки растворенных углеводородов из азеотропа ТМК. Колонна Кт-21 обогревается паром через испаритель Т-22. Конденсат после испарителя Т-22 через конденсатоотводчика отводится в коллектор сбора конденсата в емкость Е-106, пройдя предварительно холодильник Т-105.

С верха колонны Кт-21 выходят пары азеотропа ТМК и фракции С4, которые поступают в конденсатор Т-23, охлаждаемый обратной водой.

Конденсат из Т-23 самотеком поступает в сепаратор 0-24, откуда жидкость сливается в отстойник 0-34.

Не сконденсировавшиеся углеводороды С4 и ТМК поступают в испаритель Т-23а.

Сконденсировавшиеся ТМК и углеводороды С4 из испарителя Т-23а поступают в сепаратор 0-24а, откуда жидкий ТМК сливается в отстойник 0-34, а газообразные углеводороды выводятся на факел по регистратору поз. 5157» [28].

«Триметилкарбиноловый азеотроп в качестве флегмы направляется из отстойника О-34 в верхнюю часть колонны Кт-21 при помощи насоса Н-41. Флегмовое число поддерживается постоянным при помощи регулятора

позиции 8111. Некондиционный продукт возможно вывести из куба колонны на всасывание насоса Н-20 насосом Н-25.

Избыток триметилкарбинола возможно перекачать тем же насосом Н-25 из емкости Е-126 в емкости Е-65, Н-90/1,2, Е-93/1,2. возможна обратная перекачка азеотропа из указанных емкостей соответствующими насосами Н-66, Н-94 и Н-91.

На линии нагнетания насоса Н-25 установлены клапаны регуляторов 8200 и 8201, которые поддерживают расход азеотропа триметилкарбинола на стадию дегидратации» [15].

## 2.2 Описание принципиальной предложенной технологической схемы

Описание ведётся по рисунку 10.

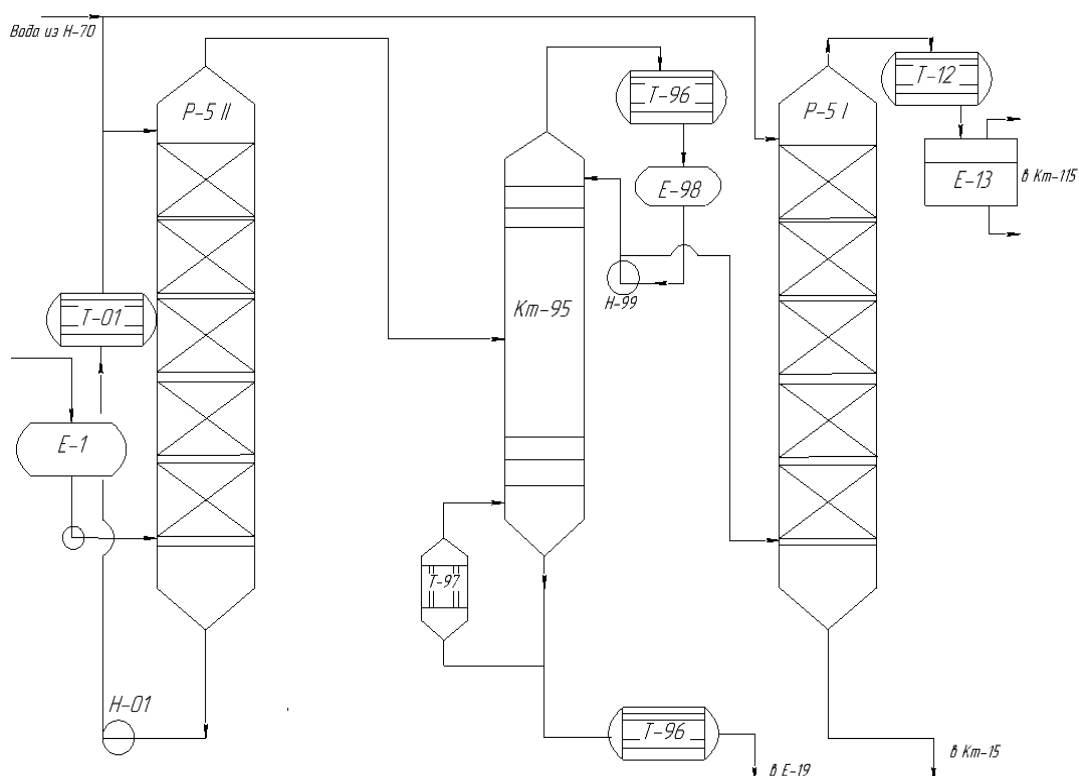


Рисунок 10 – Принципиальная предложенная технологическая схема

«Система состоит из последовательно работающих двух вертикальных цилиндрических колон, предназначенных для гидратации изобутан-изобутиленовой фракции.

Исходное сырье сплошной фазой углеводородов поступает в емкость Е-1, где она охлаждается и отправляется насосом в нижнюю часть колонны Р5II. Противотоком сверху колонны подается вода в виде душа, представляющая собой дисперсную фазу. Воды необходимо немного, так как она идет на образование триметилкарбинола. Далее, полученные углеводороды с низким содержанием триметилкарбинола всплывают к верху колонны, откуда они направляются в ректификационную колонну КТ-95 на ректификацию. Раствор, содержащий в себе триметилкарбинол, углеводороды и воду выходят снизу колонны и направляются в теплорегулятор, где смесь разделяется за счет конденсирования, и далее уже конденсат возвращается в верхнюю часть колонны для повторного использования в реакции гидратации.

В ректификационной колонне Кт-95 проходит реакции ректификации, в которой смесь воды, триметилкарбинола и углеводородной фракции разделяются на отдельные составляющие. В ходе реакции к верху колонны поднимаются пары дистиллята, которые направляются далее в конденсатор Т96. Происходит частичная конденсация, после чего газожидкостная смесь отправляется в сепаратор, в котором она разделяется на жидкость и газ. Газ отправляют на факел, а жидкая часть направляется в виде флегмы обратно в ректификационную колонну Кт-95. Если же жидкой фазы будет избыток, часть её направляют в колонну Р-5/I.

Колонна Кт-95 имеет выносной кипятильник Т-97 для обогрева системы. Снизу колонны выходит газожидкостная смесь и направляется в сборник Е-19 для дальнейшего разделения на газ-жидкость» [30].

«В колонну Р-5/I вода поступает в верхнюю часть колонны. Часть воды идет из колонны Р-5/II, а часть из Н-70. В нижнюю часть поступает избыток углеводородов из сепаратора Е-98. В ходе реакции углеводороды выходят из

верхней части колонны и направляются в регулятор температуры, после которого в сепаратор отстойник. Там углеводородная фракция перенаправляется в колонну Кт-115. Из нижней же части колонны выходит вода с содержанием триметилкарбинола и направляется в колонну Кт-15 на разделение» [15].

### 2.3 Технологический расчёт реакторов Р-5I/II

Характеристика реакторов Р-5I/II представлена в таблице 1 и взята из технологического регламента производства чистого изобутилена ООО«Тольяттикаучук».

Таблица 1 – Технологические характеристики реакторов Р-5I/I

| Спецификация технологии       |                          |
|-------------------------------|--------------------------|
| Наименование                  | Характеристика           |
| Диаметр                       | 3600мм                   |
| Высота общая                  | 31106мм                  |
| Высота цилиндрической части   | 23735мм                  |
| Высота слоя катализатора      | 2000мм                   |
| Количество слоев катализатора | 5                        |
| Расчетное давление            | 25,6 кгс/см <sup>2</sup> |
| Расчетная температура         | 200°С                    |

Используется формованный катализатор КУ-2-23ФПП, имеющий следующие физико-химические свойства.

- Полная статическая обменная ёмкость (ПСОЕ) = 3,5 мг/экв. NaOH/г сухого катализатора.
- Удельный объем набухшего в воде катализатора равен 2,5 мл/г сухого катализатора.

Расчёт загрузки катализатора

Объём загруженного катализатора высчитывают по формуле:

$$V = S_{\text{сеч}} \cdot h_{\text{сл.к}} \quad \# \quad (4)$$

где,  $h_{\text{сл.к}}$  – высота слоя катализатора, равная 2 м;

$S_{\text{сеч}}$  – площадь сечения реактора,  $\text{м}^2$ .

Площадь сечения находим по формуле:

$$S_{\text{сеч}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 3,6^2 \text{ м}^2}{4} = 10,17 \text{ м}^2$$

Тогда

$$V = 10,17 \cdot 2 = 20,347 \text{ м}^3$$

Расчёт массы загруженного катализатора.

Удельный объём сухого катализатора равен  $2,5 \text{ см}^3$  на 1 г или  $2,5 \text{ м}^3$  на 1 тонну катализатора.

$$m_{\text{кат}} = \frac{20,347 \text{ м}^3}{2,5 \frac{\text{м}^3}{\text{тонн}}} = 8,1388 \text{ тонн}$$

Расчёт концентрации катализатора.

Полная статическая обменная ёмкость по лабораторным данным =  $3,5 \text{ мг эквивалента}$  на 1 г сухого сульфокатионита. Поскольку активный центр – это  $\text{SO}_3\text{H}$ , то эквивалент равен молю.

Находим количество молей активных центров в катализаторе.

$$F_{\text{кат}} = G_{\text{кат}} \cdot F_{\text{уд-ая}} = 8138,8 \text{ кг} \cdot 3,5 = 28485,8 \text{ моль}$$

$$C_{\text{кат}} = \frac{F_{\text{кат}}}{V_{\text{реакц.зоны}}} = \frac{28485,8 \text{ моль}}{20347 \text{ л}} = 1,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

По полученным данным сделаем выводы по нужной концентрации катализатора, для осуществления процесса.

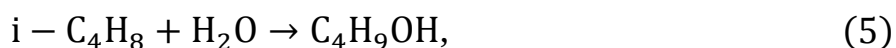
## 2.4 Материальный баланс действующей установки

Расчёт материального баланса исходного технологического процесса проводится в целях сравнения с показателями материального баланса по предлагаемой модернизированной схеме.

Исходные значения взяты по патенту №2394806.

- Производительность исходной изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ) составляет 14000 кг/час с содержанием изобутилена 42 %, масс, в реактор на 1000 кг ИИФ подается 10000 кг H<sub>2</sub>O, следовательно, 140000кг/час.
- Содержание изобутилена на выходе из Р-5/II составляет 20 % масс.
- Содержание изобутилена на выходе из Р-5/I составляет 3 %, масс.
- Температура подачи H<sub>2</sub>O в верхнюю часть реактора Р-5/I осуществляется при 85 °С.
- Выделяется 10 ккал тепла на 1 моль прореагировавшего изобутилена (Реакция экзотермическая).
- В фракции углеводородов, выделяемых сверху колонны Кт-95, содержится 31 %, масс изобутилена.
- В водном потоке, выходящем из реакторного блока, содержится изобутана 0,06 %, масс и изобутилена 0,04 %, масс

Уравнения реакций:



Расчёт материальных потоков по рисунку 11.

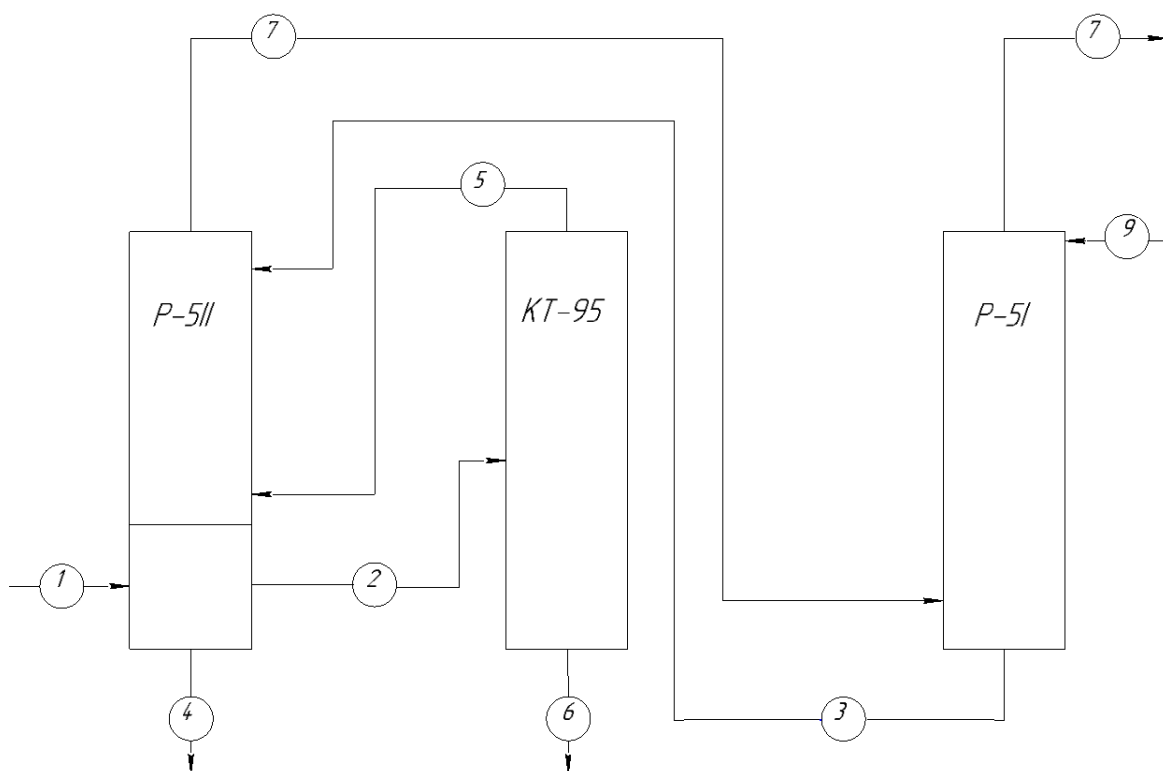


Рисунок 11 – Принципиальная схема материальных потоков реакторный блока гидратации изобутилена

1) Рассчитаем количество подаваемого изобутилена в изобутан-изобутиленовой фракции:

$$G_{i-C_4H_8}^0 = \frac{G_{\text{ИИФ из}} \cdot C_{i-C_4H_8}}{100\%} = \frac{14000 \text{ кг} \cdot 42\%}{100\%} = 5880 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

2) Расчёт массы выделившегося изобутилена с верха колонны Кт-95 в углеводородной фракции:

Масса изобутана будет равна:

$$G_{C_4H_{10}}^0 = G_{\text{ИИФ}} - G_{i-C_4H_8}^0 = 14000 \text{ кг} - 5880 \text{ кг} = 8120 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Учитывая, что изобутан в реакции не участвует, и известно, что изобутилена 31% в подаваемой смеси. Принимаем массу изобутан-

изобутиленовой фракции за X это будет 100 %, значит масса изобутана = 69%.

$$G_{\text{ост.ИИФ}} = \frac{8120 \text{ кг} \cdot 100 \%}{69 \%} = 11768,12 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

По исходным данным, в водном потоке, выходящем из реакторного блока, содержится изобутан в количестве 0,06 %, масс и изобутилен в количестве 0,04 %, масс от исходного водного потока (140000 кг/час), составим пропорцию:

$$G_{\text{i-C}_4\text{H}_{10} \text{ в КТ-15}} = \frac{140000 \text{ кг} \cdot 0,06 \%}{100 \%} = 84 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{i-C}_4\text{H}_8 \text{ в КТ-95}} = \frac{140000 \text{ кг} \cdot 0,04 \%}{100 \%} = 56 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Значит масса ИИФ будет равна:

$$G_{\text{ост.ИИФ}} = 11768,12 \text{ кг} - 56 \text{ кг} - 84 \text{ кг} = 11628,12 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{ост.i-C}_4\text{H}_8} = \frac{G_{\text{ост.ИИФ}} \cdot C_{\text{изоб-лен}}}{100\%} = \frac{11628,12 \cdot 31\%}{100\%} = 3604,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

3) Рассчитываем массу прореагировавшего изобутилена:

$$G_{\text{прореаг i-C}_4\text{H}_8} = G_{\text{i-C}_4\text{H}_8}^0 - G_{\text{ост.i-C}_4\text{H}_8} = 5880 \text{ кг} - 3604,7 \text{ кг} = 2275,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

1) Расчёт количества изобутилена, пошедшего на образование триметилкарбинола:

$$G_{\text{i-C}_4\text{H}_8} = \frac{m_{\text{прореаг.i-C}_4\text{H}_8} \cdot 99,5\%}{100\%} = \frac{2275,3 \text{ кг} \cdot 99,5 \%}{100 \%} = 2263,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$MM_{i-C_4H_8} = 56,11 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$F_{i-C_4H_8} = \frac{G_{i-C_4H_8}}{MM_{i-C_4H_8}} = \frac{2263,9 \text{ кг}}{56,11 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 40,3 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

По уравнению реакции (1):

$$F_{\text{изоб-лен}} = F_{\text{ТМК}} = 40,3 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

5) Находим массу образовавшегося ТМК в нижней реакционной зоне гидрататора Р-5/II:

$$MM_{\text{ТМК}} = 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$G_{\text{ТМК}} = F_{\text{ТМК}} \cdot MM_{\text{ТМК}} = 40,3 \text{ кмоль} \cdot 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 2987,16 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

6) Рассчитываем массу димеров:

Определяем массу изобутилена, пошедшего на образование димеров:

$$G_{i-C_4H_8} = \frac{G_{(\text{прореаг. } i-C_4H_8)} \cdot 0,5\%}{100\%} = \frac{2275,3 \text{ кг} \cdot 0,5\%}{100\%} = 11,38 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

По уравнению реакции (2) известно, что из 2-х молей изобутилена, образовался 1 моль  $i-C_8H_{16}$ , масса димеров в кг равна массе изобутилена, прореагировавшего по реакции димеризации, значит  $m_{\text{димера}} = 11,38 \text{ кг}$

7) Вычисляем массу воды, пошедшей на образование ТМК:

По уравнению реакции (1):

$$F_{\text{ТМК}} = F_{H_2O} = 40,3 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$MM_{H_2O} = 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$G_{H_2O} = F_{H_2O} \cdot MM_{H_2O} = 40,3 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 726,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

8) 85 % ТМК пошло в КТ-95, а 15 % перешло в водный раствор. Масса ТМК в водном растворе:

$$G_{15\% \text{р-ра ТМК}} = \frac{2987,16 \text{ кг} \cdot 15\%}{100\%} = 448,074 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

В углеводородном потоке масса ТМК:

$$G_{\text{ТМК в КТ-95}} = G_{\text{ТМК}} - G_{15\% \text{р-ра ТМК}} = 2987,16 \text{ кг} - 448,074 \text{ кг} = 2539,09 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

9) Содержание воды в КТ-95 составляет 3% от массы триметилкарбинола в КТ-95, составим пропорцию:

$$G_{H_2O \text{ в КТ-95}} = \frac{2539,09 \text{ кг} \cdot 3\%}{100\%} = 76,17 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

10) В кубе колонны КТ-95 содержится 0,1 % изобутана от массы:  $(G_{\text{димера}} + G_{\text{ТМК}} + G_{H_2O \text{ в КТ-95}})$ , примем массу изобутана за X, значит  $(G_{\text{димера}} + G_{\text{ТМК}} + G_{H_2O \text{ в КТ-95}})$  будет 99,9 %:

$$G_{\text{димера}} + G_{\text{ТМК}} + G_{H_2O \text{ в КТ-95}} = 11,38 \text{ кг} + 2539,09 \text{ кг} + 76,17 \text{ кг} = 2626,64 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{i-C_4H_{10}} = \frac{(G_{\text{ТМК}} + G_{\text{ТМК}} + G_{H_2O \text{ в КТ-95}}) \cdot 0,1\%}{99,9\%} = \frac{2626,64 \text{ кг} \cdot 0,1\%}{99,9\%} = 2,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

11) Содержание изобутилена на выходе из Р-5/II составляет 3 %, значит масса изобутана составляет 97 %:

$$G_{\text{ИИФ над глух.тарелкой в Р-5/II}} = 8120 \text{ кг} - 84 \text{ кг} - 2,6 \text{ кг} = 8033,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$8033,4 \text{ кг} - 97 \%$$

$$X_{(\text{i-C}_4\text{H}_8 \text{ из Р-5/II})} = 3\%$$

$$G_{\text{i-C}_4\text{H}_8 \text{ из Р-5/II}} = \frac{8033,4 \text{ кг} \cdot 3 \%}{97 \%} = 248,45 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{ИИФ из Р-5/II}} = 8033,4 \text{ кг} + 248,45 \text{ кг} = 8281,85 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Весь поток фракции С4 из Р-5/II составляет 8281,85 кг, но вся эта фракция 98,5 %, а 1,5 % это ТМК:

$$8281,85 \text{ кг} - 98,5 \%$$

$$X - 1,5\%$$

$$M_{\text{ТМК из Р-5/II}} = \frac{8281,85 \text{ кг} \cdot 1,5 \%}{98,5 \%} = 126,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

12) Содержание изобутилена на выходе из Р-5/I составляет 2 %, значит масса изобутана составляет 98 %:

$$G_{\text{i-C}_4\text{H}_8 \text{ из Р-5/I}} = \frac{8033,4 \text{ кг} \cdot 2 \%}{98 \%} = 163,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{ИИФ из Р-5/I}} = 8033,4 \text{ кг} + 163,9 \text{ кг} = 8197,34 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Весь поток фракции С4 из Р-5/I составляет  $8197,34 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$ , но вся эта фракция 99,6 %, а 0,4 % это ТМК:

$$G_{\text{ТМК из Р-5/I}} = \frac{8197,34 \text{ кг} \cdot 0,4 \%}{99,6 \%} = 32,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

13) Рассчитываем массу ТМК, который образовался в Р-5/І:

В 7 потоке =  $248,45 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$ , в 8 потоке =  $163,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$ , значит:

$$G_{\text{про-го i-C}_4\text{H}_8} = 248,45 \text{ кг} - 163,9 \text{ кг} = 84,55 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Количество изобутилена, пошедшее на ТМК:

$$F_{\text{i-C}_4\text{H}_8} = \frac{G_{\text{i-C}_4\text{H}_8}}{MM_{\text{i-C}_4\text{H}_8}} = \frac{84,55 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{56,11 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 1,53 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

По уравнению реакции (1)

$$F_{\text{i-C}_4\text{H}_8} = F_{\text{ТМК}} = 1,53 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$MM_{\text{ТМК}} = 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$G_{\text{ТМК}} = F_{\text{ТМК}} \cdot MM_{\text{ТМК}} = 1,53 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 113,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

14) Вычисляем массу воды, пошедшей на образование ТМК в Р-5/І:

По уравнению реакции (1):

$$F_{\text{ТМК}} = F_{\text{H}_2\text{O}} = 1,53 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$MM_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = F_{\text{H}_2\text{O}} \cdot MM_{\text{H}_2\text{O}} = 1,53 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 27,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

15) Рассчитаем массу изобутилена, прореагировавшего в верхней части Р-5/II:

Известно, что в 5 потоке масса изобутилена равна 11628,12 кг, а на выходе из Р-5/II  $m_{\text{из-лена}} = 248,45$  кг, значит:

$$G_{\text{про-го i-C}_4\text{H}_8} = 11628,12 \text{ кг} - 248,45 \text{ кг} = 11379,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

16) Рассчитываем массу ТМК образовавшегося в верхней реакционной зоне реактора Р-5/2:

Количество изобутилена, пошедшее на ТМК:

$$F_{\text{i-C}_4\text{H}_8} = \frac{G_{\text{i-C}_4\text{H}_8}}{MM_{\text{i-C}_4\text{H}_8}} = \frac{11379,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}}{56,11 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 202,8 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

По уравнению реакции (1):

$$F_{\text{i-C}_4\text{H}_8} = F_{\text{ТМК}} = 202,8 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$MM_{\text{ТМК}} = 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$G_{\text{ТМК}} = F_{\text{ТМК}} \cdot MM_{\text{ТМК}} = 202,8 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 15032,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

17) Вычисляем массу воды, пошедшей на образование триметилкарбинола в верхней реакционной зоне гидрататора Р-5/II:

По уравнению реакции (1):

$$F_{\text{ТМК}} = F_{\text{H}_2\text{O}} = 202,8 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}}$$

$$MM_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$G_{H_2O} = F_{H_2O} \cdot MM_{H_2O} = 202,8 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 3653,442 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Так как данный процесс проходит в реакционно-экстракционном режиме, для выделения, образовавшегося триметилкарбинола из углеводородов, необходимо большое количество воды, что приводит к высоким энергозатратам.

Ознакомиться с данными, полученными в ходе расчёта качественного и количественного состава по каждому материальному потоку данного технологического процесса получения водного раствора триметилкарбинола, можно, обратившись к таблице под номером 2.

Таблица 2 – Качественный и количественный состав потоков технологического процесса получения водного раствора триметилкарбинола

| Соединения | Поток 1  |        | Поток 2  |        | Поток 3   |        | Поток 4   |        | Поток 5  |        |
|------------|----------|--------|----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|----------|--------|
|            | кг/ч     | %мас.  | кг/ч     | %мас.  | кг/ч      | %мас.  | кг/ч      | %мас.  | кг/ч     | %мас.  |
| Изобутан   | 8120,00  | 58,00  | 11768,12 | 65,38  | -         | -      | 84,00     | 0,06   | 8033,40  | 69,00  |
| Изобутилен | 5880,00  | 42,00  | 3604,70  | 20,03  | -         | -      | 56,00     | 0,04   | 3604,70  | 31,00  |
| Димер      | -        | -      | 11,38    | 0,06   | -         | -      | -         | -      | -        | -      |
| Вода       | -        | -      | 76,17    | 0,42   | 139963,08 | 99,98  | 135660,00 | 96,9   | -        | -      |
| ТМК        | -        | -      | 2539,09  | 14,11  | 32,90     | 0,02   | 4200,00   | 3      | -        | -      |
| Итого      | 14000,00 | 100,00 | 17999,46 | 100,00 | 140000,00 | 100,00 | 140000,00 | 100,00 | 11638,11 | 100,00 |
| Соединения | Поток 6  |        | Поток 7  |        | Поток 8   |        | Поток 9   |        | -        |        |
|            | Кг/ч     | %мас.  | Кг/ч     | %мас.  | Кг/ч      | %мас.  | Кг/ч      | %мас.  | -        | -      |
| Изобутан   | 2,60     | 0,10   | 8033,40  | 95,55  | 8033,40   | 97,62  | 84,00     | 0,06   | -        | -      |
| Изобутилен | -        | -      | 248,00   | 2,95   | 163,90    | 1,98   | 56,00     | 0,04   | -        | -      |
| Димер      | 11,38    | 0,43   | -        | -      | -         | -      | -         | -      | -        | -      |
| Вода       | 76,17    | 2,89   | -        | -      | -         | -      | 135660,00 | 96,90  | -        | -      |
| ТМК        | 2539,09  | 96,58  | 126,10   | 1,50   | 32,90     | 0,40   | 4200,00   | 3,00   | -        | -      |
| Итого      | 2629,24  | 100    | 8407,50  | 100,00 | 8229 0    | 100,00 | 140000,00 | 100    | -        | -      |

По данным материального баланса было обнаружено, что проведение гидратации изобутилена в реакционно-экстракционном режиме с использованием формованного катализатора КУ-2-23ФПП обуславливает низкую производительность катализатора и высокие энергозатраты.

## 2.5 Материальный баланс по предложенной установке

Схема материальных потоков реакторного блока представлена на рисунке 12.

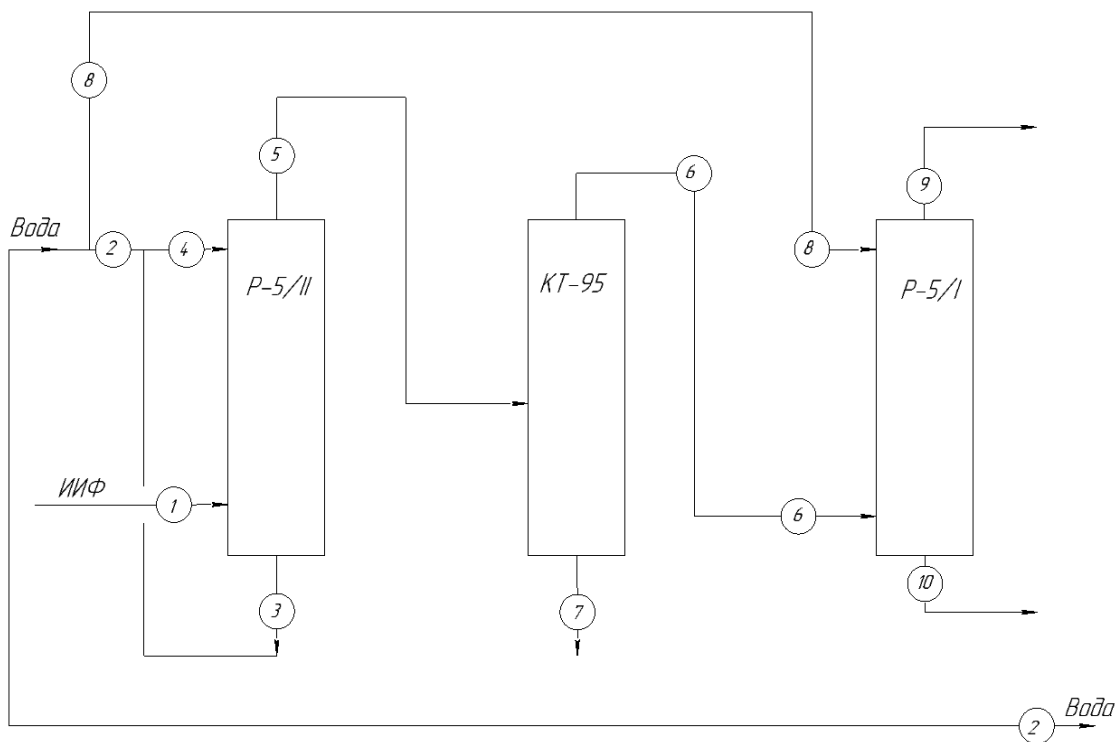


Рисунок 12 – Принципиальная схема материальных потоков предлагаемого реакторный блока гидратации изобутилена

Исходные данные:

- Углеводородным сырьем для получения триметилкарбинола является изобутан-изобутиленовая фракция (ИИФ), которая содержит 42%мас. изобутилена.
- В гидрататоре P-5/II степень превращения изобутилена составляет 75,0 %.

- Селективность образования триметилкарбинола по изобутилену составляет 100 %.
- В гидрататоре Р-5/II подаётся  $20000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$  изобутан-изобутиленовой фракции.
- В реактор Р-5/I подаётся  $100000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$  воды.
- В выходящем из реактора Р-5/II потоке (5 поток), содержится 6,94% воды от количества триметилкарбинола.
- Содержание триметилкарбинола в рециркулирующем водном потоке реактора Р-5/II = 13 % мас.

Расчёт материальных потоков.

Поток 1:

Рассчитаем количество подаваемого изобутилена в изобутан-изобутиленовой фракции.

$$G_{C_4H_8}^o = \frac{G_{\text{ИИФ}} \cdot C_{C_4H_8}}{100} = \frac{20000 \text{ кг} \cdot 42 \%}{100 \%} = 8400 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Количество изобутана составит:

$$G_{C_4H_{10}}^o = G_{\text{ИИФ}} - G_{C_4H_8}^o = 20000 \text{ кг} - 8400 \text{ кг} = 11600 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Поток 5:

Степень превращения составляет 75% в реакторе Р-5/II. Отсюда найдем количество оставшегося и превращенного изобутилена по формулам 7 – 10.

$$X = \frac{G_{iC_4H_8}^o - G_{iC_4H_8}^k}{G_{iC_4H_8}^o} \cdot 100, \quad (7)$$

$$X \cdot G_{iC_4H_8}^o = (G_{iC_4H_8}^o - G_{iC_4H_8}^k) \cdot 100, \quad (8)$$

$$G_{iC_4H_8}^k = G_{iC_4H_8}^o - \frac{X}{100} \cdot G_{iC_4H_8}^o = G_{iC_4H_8}^o \cdot \left(1 - \frac{X}{100}\right), \quad (9)$$

$$\Delta G_{iC_4H_8} = G_{iC_4H_8}^o - G_{iC_4H_8}^k \quad (10)$$

где  $G_{iC_4H_8}^k$  находим следующим образом:

$$G_{iC_4H_8}^k = 8400 \text{ кг} \cdot \left(1 - \frac{75\%}{100\%}\right) = 8400 \text{ кг} \cdot 0,25 = 2100 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Количество прореагировавшего изобутилена в кмольях.

$$\Delta F_{\text{из-лен}} = \frac{G_{iC_4H_8}^o - G_{iC_4H_8}^k}{MM_{\text{из-лена}}} = \frac{8400 \text{ кг} - 2100 \text{ кг}}{56,106 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 112,287 \text{ кмоль}$$

По стехиометрии количество молей прореагировавшего изобутилена равно количеству молей прореагировавшей воды и образовавшегося триметилкарбинола, то есть:

$$F_{\text{ТМК}}^0 = \Delta F_{\text{из-лен}} = F_{H_2O} \quad (11)$$

Переведем полученное значение в килограммы.

$$G_{\text{ТМК}} = F_{\text{ТМК}} \cdot MM_{\text{ТМК}} = 112,287 \text{ кмоль} \cdot 74,12 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 8322,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{H_2O} = 112,287 \text{ кмоль} \cdot MM_{H_2O} = 112,287 \text{ кмоль} \cdot 18,02 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 2023,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

В реактор Р-5/II подают 20000 кг ИИФ, содержащей 11600 кг изобутана и 8400 изобутилена. Изобутан в реакцию не вступает и все его начальное количество содержится в выходящем из реактора потоке. В данном потоке остается не вступивший в реакцию изобутилен, то есть, 2100 кг в час. В

реакторе образуется 8322,7 кг триметилкарбинола, который полностью содержится в потоке 5. По исходным данным, в данном потоке содержится вода в количестве 6,94 % от общего количества ТМК.

Расчёт количества свободной воды в потоке.

$$G_{H_2O} = \frac{8322,7 \text{ кг} \cdot 6,94 \%}{100 \%} = 577,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Поток 2:

В реактор Р-5/II количество подаваемой воды состоит из вступившей в реакцию образования триметилкарбинола и свободной воды.

$$G_{\text{воды}} = G_{\text{воды. реакц.}} + G_{\text{воды.своб.}} = 2023,4 \text{ кг} + 577,6 \text{ кг} = 2601,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Поток 3:

Поток 3 представляет собой водный раствор триметилкарбинола с содержанием последнего 13% масс. Данный поток необходим для поддержания заданного температурного режима в реакционной зоне реактора Р-5/II. Температура водного потока на выходе реактора Р-5/II составляет 85 °С.

Данный поток охлаждается в теплообменнике Т-01 до 70 °С и рециркулируется в реактор. Для расчета количества рециркулируемого потока составим тепловой баланс работы реактора Р-5/II.

### **2.5.1 Тепловой расчет реактора Р-5/II**

Схема тепловых потоков представлена на рисунке 12.

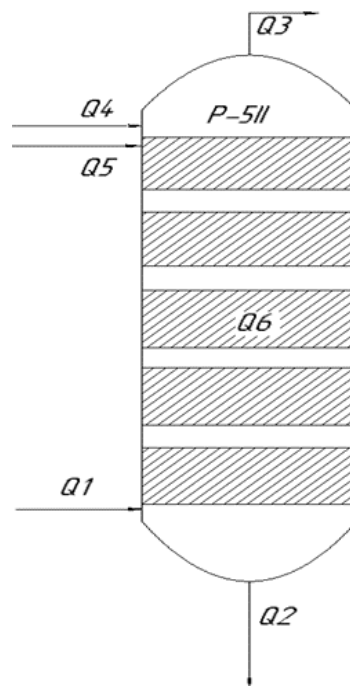


Рисунок 12 – Схема тепловых потоков реактора P-5/II

По тепловому балансу количества тепла с входящими потоками плюс тепло, выделяемое реакцией гидратации, равняется количеству тепла с выходящими материальными потоками.

$$Q_1 + Q_4 + Q_5 + Q_6 = Q_2 + Q_3 \quad (12)$$

Рассчитаем количество выделяемого тепла ( $Q_6$ ).

$$Q_6 = F_{\text{тмк}} \cdot \Delta H_{\text{р-ции}} = 112287 \text{ моль} \cdot 10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot 4,186 \frac{\text{кДж}}{\text{ккал}} = 4700333,82 \text{ кДж}$$

$$Q_1 = G_{\text{из-ан}} C_{\text{р.из-ан}} \cdot t + G_{\text{из-ен}} C_{\text{из-ен}} \cdot t \quad (13)$$

$$\begin{aligned} Q_1 &= (11600 \text{ кг} \cdot 0,5947 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \cdot 40\% + 8400 \text{ кг} \cdot 0,582 \cdot 40\%) \cdot 4,186 = \\ &= 471492,8 \cdot 4,186 = 1973668,9 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$Q_5 = G_{\text{р.Н}_2\text{О}} \cdot C_{\text{р.Н}_2\text{О}} \cdot t = 2601 \text{ кг} \cdot 4,186 \text{ кДж/кг} \cdot 80 = 871022,9 \text{ кДж}$$

$$Q_3 = G_{\text{из-ан}} \cdot C_{p, \text{из-ан}} \cdot t + G_{\text{из-ен}} \cdot C_{p, \text{из-ен}} \cdot t + G_{p, H_2O} \cdot C_{p, H_2O} \cdot t + G_{\text{тмк}} \cdot C_{p, \text{тмк}} \cdot t$$

$$Q_3 = (11600 \text{ кг} \cdot 0,5947 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \times \text{град.}} \cdot 70\% + 8400 \text{ кг} \cdot 0,582 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \times \text{град.}} \cdot 70) \cdot 4,186 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \times \text{град.}} + \\ + 577,6 \text{ кг} \cdot 4,186 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot 70 + 8322,7 \cdot 0,5505 \cdot 70 = 3943884,1 \text{ кДж}$$

$$Q_4 = 70^\circ \text{C} \cdot (0,87 \cdot C_{p, H_2O} + 0,13 \cdot C_{p, \text{тмк}} \cdot 4,186) \cdot G_{\text{рецикла}} = \\ = 70^\circ \text{C} \cdot (0,87 \cdot 4,186 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \times \text{град.}} + 0,13 \cdot 0,5505 \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \times \text{град.}} \cdot 4,186) \cdot G_{\text{рецикла}} = \\ = 275,898 \cdot G_{\text{рецикла}}$$

$$Q_2 = 85^\circ \text{C} \cdot (0,87 \cdot C_{p, H_2O} + 0,13 \cdot C_{p, \text{тмк}} \cdot 4,186) \cdot G_{\text{рецикла}}$$

$$Q_2 = 85^\circ \text{C} \cdot (0,87 \cdot 4,186 + 0,13 \cdot 0,5505 \cdot 4,186) \cdot G_{\text{рецикла}} = 335,019 \cdot G_{\text{рецикла}}$$

Найдем  $G_{\text{рецикла}}$  уравнением

$$1973668,9 + 275,9 \cdot G_{\text{рецикла}} + 871022,9 + 4700333,8 = 3943884,1 + 335,019 \cdot G_{\text{рецикла}}$$

$$7545025,6 + 275,9 \cdot G_{\text{рецикла}} = 3943884,1 + 335,019 \cdot G_{\text{рецикла}}$$

$$7545025,6 - 3943884,1 = 335,019 \cdot G_{\text{рецикла}} - 275,9 \cdot G_{\text{рецикла}}$$

$$3601141,5 = 59,119 \cdot G_{\text{рецикла}}$$

$$G_{\text{рецикла}} = \frac{3601141,5}{59,119} = 60913,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Рассчитаем конечный расчет потоков  $Q_2$  и  $Q_4$ .

$$Q_2 = 335,019 \text{ кг} \cdot G_{\text{рецикла}} = 335,019 \cdot 60913,4 = 20407146,4 \text{ кДж}$$

$$Q_4 = 275,898 \cdot G_{\text{рецикла}} = 275,898 \cdot 60913,4 = 16805885,2 \text{ кДж}$$

Поток 6:

6 поток представляет собой выделяемые из углеводородной фазы реактора Р-5/II углеводороды за вычетом небольшого количества, остающегося в кубе, а именно:

$$G_{\text{из-тан}} = 11600 \text{ кг} - 4,5 \text{ кг} = 11595,545 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{из-лен}} = 2100 \text{ кг} - 4,5 \text{ кг} = 2095,545 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Поток 7:

В кубе колонны КТ-95 остается 0,1% смеси углеводородов С4 (из них 0,05 - изобутилена и 0,05 - изобутана).

Все количество образовавшегося триметилкарбинола 8322,7 кг и содержащейся воды 577,6 кг. Рассчитаем количество оставшихся изобутилена и изобутана:

99,9 % – ТМК + вода (8322,7 кг + 577,6 кг)

0,1 % – углеводороды – X

$$\frac{0,1 \% \cdot (8322,7 \text{ кг} + 577,6 \text{ кг})}{99,9 \%} = 8,91 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Так как смесь углеводородов содержит в равном соотношении изобутан и изобутилен, то содержание каждого равно 0,05 %, получаем:

$$8,91 \text{ кг} : 2 = 4,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - \text{изобутилена и изобутана}$$

Расчет потоков реактора Р-5/I

Поток 9:

В водный поток из реактора Р-5/І переходит 10 кг в час изобутана и 6 кг изобутилена.

Изобутилен составляет 2% в отработанной ИИФ. Следовательно, изобутан 98%. Найдем количество изобутилена в кг, используя пропорцию.

$$X = \frac{(11600\text{кг} - 10\text{кг} - 4,5\text{кг}) \cdot 2\%}{98\%} = 236,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Рассчитаем, сколько прореагировало изобутилена в реакторе Р-5/І.

$$2100\text{кг} - 4,5\text{кг} - 236,4\text{кг} - 6\text{кг} = 1853,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Переведем в кмоль  $F_{\text{изоб-лен}}$ :

$$\frac{1853,1\text{кг}}{56,106 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}} = 33,03 \text{ кмоль}$$

По стехиометрии количество молей прореагировавшего изобутилена равно количеству молей прореагировавшей воды и образовавшегося триметилкарбинола, то есть:

$$F_{\text{из-лен}} = \Delta F_{\text{ТМК}} = \Delta F_{\text{H}_2\text{O}} \quad (14)$$

Рассчитаем сколько воды и спирта понадобится для данной реакции.

$$\Delta F_{\text{H}_2\text{O}} = 33,03 \cdot \text{ММ}_{\text{H}_2\text{O}} = 33,03 \cdot 18,02 = 595,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$\Delta F_{\text{ТМК}} = 33,03 \cdot \text{ММ}_{\text{ТМК}} = 33,03 \cdot 74,12 = 2448,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Поток 10:

Количество воды после реакции, выходящей 10-м потоком, найдем по формуле 15:

$$\Delta F_{H_2O} = F_{\text{подаваем.}} - F_{\text{прореаг.}} \quad (15)$$

Количество воды:

$$\Delta F_{H_2O} = 100000 \text{ кг} - 595,2 \text{ кг} = 99404,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Ознакомиться с данными, полученными в ходе расчёта качественного и количественного состава по каждому материальному потоку данного технологического процесса получения водного раствора триметилкарбинола, можно, обратившись к таблице под номером 3.

Таблица 3 – Качественный и количественный состав материальных потоков по предложенной схеме

| Соединения | Поток 1  |        | Поток 2 |        | Поток 3   |        | Поток 4   |        | Поток 5   |        |
|------------|----------|--------|---------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
|            | кг/ч     | %мас.  | кг/ч    | %мас.  | кг/ч      | %мас.  | кг/ч      | %мас.  | кг/ч      | %мас.  |
| Изобутан   | 11600,00 | 58,00  | -       | -      | -         | -      | -         | -      | 11600,0   | 51,31  |
| Изобутилен | 8400,00  | 42,00  | -       | -      | -         | -      | -         | -      | 2100,0    | 9,29   |
| Вода       | -        | -      | 2601,00 | 100,00 | 52994,50  | 87,00  | 55595,5   | 88,9   | 577,6     | 2,56   |
| ТМК        | -        | -      | -       | -      | 7918,70   | 13,00  | 7918,7    | 11,1   | 8322,7    | 36,84  |
| Итого      | 20000,00 | 100,00 | 2601,00 | 100,00 | 60913,20  | 100,0  | 63514,2   | 100    | 22600,3   | 100,00 |
| Соединения | Поток 6  |        | Поток 7 |        | Поток 8   |        | Поток 9   |        | Поток 10  |        |
|            | Кг/ч     | %мас.  | Кг/ч    | %мас.  | Кг/ч      | %мас.  | Кг/ч      | %мас.  | Кг/ч      | %мас.  |
| Изобутан   | 11595,50 | 84,70  | 4,50    | 0,05   | -         | -      | 11600,00  | 9,90   | -         | -      |
| Изобутилен | 2095,50  | 15,30  | 4,50    | 0,05   | -         | -      | 236,40    | 0,20   | -         | -      |
| Вода       | -        | -      | 577,60  | 6,48   | -         | -      | 5861,17   | 5,00   | 99404,80  | 5,60   |
| ТМК        | -        | -      | 8322,70 | 93,42  | 100000,00 | 100,00 | 99401,56  | 84,90  | 2448,20   | 94,40  |
| Итого      | 13691,00 | 100,00 | 8907,15 | 100,00 | 100000,00 | 100,00 | 117099,13 | 100,00 | 101853,00 | 100,00 |

Вывод по расчётной части:

- Изучена первая стадия процесса выделения чистого изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции через триметилкарбинол, которая внедрена на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

- Показано, что проведение гидратации изобутилена в реакционно-экстракционном режиме с использованием формованного катализатора КУ-2-23ФПП обуславливает низкую производительность катализатора и высокие энергозатраты.

- Предложено проводить гидратацию изобутилена в реакторе Р-5II в сплошной углеводородной фазе, что повышает активность катализатора и производительность процесса гидратации в целом.

- На основе информации, полученной из научно-технической и научной литературы, проведены расчеты материальных потоков и теплового баланса гидрататора Р-5II, в котором предложено отводить, выделяемое реакцией, тепло, циркуляцией через выносной холодильник водного потока.

## Заключение

- Проведен анализ существующих способов получения изобутилена и его выделения в чистом виде из С4-фракций. Рассмотрены все физико-химические закономерности протекания данного процесса, преимущества и недостатки основных промышленных процессов получения чистого изобутилена, подробно исследован широко применяемый в промышленности процесс выделения чистого изобутилена через триметилкарбинол, где используется формованный катализатор КУ-2-23ФПП, выполняющий двойную роль: катализатора и насадки.

- Изучена первая стадия процесса выделения чистого изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции через триметилкарбинол, которая внедрена в ООО «Тольяттикаучук».

- Показано, что проведение гидратации изобутилена в реакционно-экстракционном режиме с использованием формованного катализатора КУ-2-23ФПП обуславливает низкую производительность катализатора и высокие энергозатраты.

- Предложено проводить гидратацию изобутилена в двух последовательно соединенных реакторах с получением концентрированного раствора триметилкарбинола в первом гидрататоре Р-5II, где сплошной фазой является изобутан-изобутиленовая фракция, а дисперсной вода. Во втором реакторе проводят доизвлечение изобутилена в обычном реакционно-экстракционном режиме. Благодаря чему, можно достичь повышения активности катализатора и производительности процесса гидратации в целом.

- На основе информации, полученной из научно-технической и научной литературы, проведены расчеты материальных потоков всего реакторного блока и теплового баланса гидрататора Р-5II, в котором предложено отводить, выделяемое реакцией, тепло циркуляцией через выносной холодильник водного потока.



## Список используемой литературы и используемых источников

1. Александрова И.В. Получение изобутилена каталитическим разложением метил-трет-бутилового эфира / Дис. канд. техн. наук. Тобольск, 2012.
2. Амелин А.Г. Общая химическая технология / А.Г. Амелин.— М. : Химия, 1977. – 400 с.
3. Бухтияров В.И. Мороз Б.Л., Бекк И.Э., Просвирин И.П. // Катализ в промышленности. 2008.
4. Венгряжина Т.В., Баунов А.М. Производство концентрированного изобутилена за рубежом. «Промышленность СК», М. : ЦНИИТЭ нефтехим, 1977, №8, с. 16-19.
5. Винник М.И., Образцов П.А. Механизм дегидратации спиртов и гидратации олефинов в растворах кислот. «Успехи химии», 1990, т. 59, вып. 1, с. 106 – 131.
6. Винник М. И., Образцов П.А. Изучение кинетики реакции дегидратации трет-бутанола импульсным газохроматографическим методом / М. И. Винник, П. А. Образцов // Кинетика и катализ. 1978. - № 1. – С. 239-243.
7. Гармонов И.В. Синтетический каучук, 1976, 753 с
8. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена,
9. Егоров, В. В. Бионеорганическая химия: учебное пособие / В. В. Егоров. – 3-е изд., стер. – Санкт-Петербург: Лань, 2019. — 412 с. — ISBN 978-5-8114-4494-6.
10. Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебное пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. — 2-е изд. — Минск : Новое знание, 2011. — 542 с..
11. Д. Д. Зыков, В. А. Деревицкая, Е. Б. Тростянская и др. Общая химическая технология органических веществ [Текст]: [Учеб. пособие для

хим. техникумов] /; Под ред. д-ра техн. наук проф. Д. Д. Зыкова. - 2-е изд., перераб. - Москва: Химия, 1966. - 608 с. : ил., карт. ; 22 см. 1966. – 528с.

12. Краткий справочник по химии / Под общ. ред. О.Д. Курилко. – 4-е изд., исправл. и доп. – К. : Наукова Думка, 1974. – 991 с.

13. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры, М.:Химия, 1986. – 224с.

14. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. Пособие / Н.А. Платэ, Е.В.Сливинский. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. -696 с.: ил.

15. Патент Российской федерации №2394806. Класс: C07C31/12; C07C29/04 / Соколов Ф.П. / Способ получения третичного бутанола. Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Институт по проектированию производств органического синтеза».

16. Патент RU 2307823 U1. МПК: C07C31/12; C07C29/29 /Способы получения третичного бутилового спирта / Капустин П.П, Федотов Ю.И, Токарь А.Е, Вольский В.И, Кузнецов В.В, Сучков Ю.П. / Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттикаучук».

17. Патент RU 2304138 U1. МПК: C07C31/12/ C07C29/04. Способы поучения третичного бутилового спирта / Капустин П.П, Федотов Ю.И, Токарь А.Е, Вольский В.И, Кузнецов В.В, Сучков Ю.П. / Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттикаучук» / Дата подачи заявки: 2002.09.23. Опубликовано: 2004.06.10

18. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1983. С. 128—135.

19. Писаренко Ю.А. Балашов М.И. Математическое моделирование химического равновесия системы ТМК- вода- изобутилен в жидкой фазе.

20. Способ получения спиртов жидкофазной дегидратацией алкенов / И.В. Легостаев, Ю.К. Телков, В.А. Горшков, опубл. 10.07.2005.

21. Руденко А.П. Ускорение реакции дегидратации триметилкарбинола на окиси алюминия при понижении давления. «Кинетика и катализ», 1978, том XI, вып. 4, С. 1064-1067.
22. Кирпичников П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука, 1986, 24
23. «Кинетика и катализ», 1978, том XIX, вып. 1, с. 239-243.
24. Коренев К.Д., Капустин П.П., Ухов Н.И., Заворотный В.А., Корольков Б.В. Применение макропористого сульфокатионита в качестве катализатора гидратации бутен-изобутовой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 7. С. 27 – 29
25. Коренев К.Д., Корольков Б.В., Заворотный В.А. Закономерности расходования изобутилена при гидратации содержащей его смеси углеводородов в присутствии трет-бутилового спирта и макропористого сульфокатионитного катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 12. С. 31 – 33.
26. Кузьмин В.З., Каюмов И.А., Сафарова И.И., Сафин Д.Х., Шепелин В.А. Развитие технологического получения высококонцентрированного изобутилена. Катализ в промышленности 2012;
27. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры, М.:Химия, 1986. – 224с.
28. Соловей О.М., Покровская А.И., Шункевич А.А., Макатун В.Н. Влияние воды на каталитическую активность волокнистых и гранульных сульфокатионитов в реакциях превращения триметилкарбинола. «Кинетика и катализ», 1991, том XXXII, вып. 1, с. 198 – 202.
29. Созинов Г.А. Получение изобутилена высокой чистоты из углеводородных фракций C4 на ионитном формованном катализаторе КУ2 Такияма Йосихиро. Исследование прямого синтеза изобутилена и бутана // Kyushu daigaku Kogaku Shuho=Technol Repots Kyushu Univ. – 1998.

30. Хасанов А.С., Санников И.А., Чаплиц Д.Н., Валеева Г.Ф., Богатырев Г.С., Смирнов В.А. Внедрение в промышленность процесса гидратации.

31. Чаплиц Д.Н., Бубнова И.А., Пилипенко И.Б., Кисилева Н.Н. Сопоставительные аналитические обзоры. «Промышленные методы выделения изобутилена», М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971.

32. Чаплиц Д.Н., Самохвалова К.Д., Тюрязев И.Я. Кинетика дегидратации трет-бутилового спирта на ионообменной смоле КУ-1 [Текст] / Д.Н. Чаплиц, К.Д. Самохвалова, И.Я. Тюрязев // Промышленность СК. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1965. – №6, с. 14 – 18.

33. Юрченко И.Е., Максименко А.М., Чаплиц Д.Н. Состояние и перспективы производства высококонцентрированного изобутилена. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1980, №10, с.2 – 4.

34. Шаронов К.Г., Рожнов А.М. Извлечение изобутилена из промышленных бутан – бутиленовых фракций. // Журнал прикладной химии.

35. Шаронов К.Г., Рожнов А.М Заявка № 96111390/04. Россия «Способ выделения изобутилена».

36. Abella L., Caspillo P. Study of the kinetics of tert-butanol dehydration catalyzed by ion exchange resins// Int. J. Chem Kinet -1999-31 №12 с.854-859

37. Didenko L.P., Kolesnikova A.M., Voronetskii M.S., Savchenko V.I., Domashnev I.A., Sementsova L.A. Alyumokhromovyi katalizator degidrirovaniya propana, prigotovlenniy modifitsirovannym metodom soosazhdeniya [The Chromia-Alumina Catalyst for the Dehydrogenation of Propane Prepared by a Modified Coprecipitation Method]. Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry, 2011, No. 2, pp. 7-14. [in Russian].

38. Gates B.C., Rodriguez William. General and Specific Acid Catalysis in Sulfonic Acid Resin. «Journal of Catalysis», 1973, Volume 31, Number 1, s. 27-31.

39. Jakub Brzeski, Piotr Skurski. The mechanisms of isobutene hydration yielding tert-butanol catalyzed by a strong mineral acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) and Lewis-Bronsted superacid ( $\text{HF/SbF}_5$ ).

40. Vafai K., Alkire R.L., Tien C.L. // Journal of Energy Resources Technology. 1985. Vol. 107. P. 642-647.