

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 Оптимизация технологического процесса получения чистого изобутилена
дегидратацией триметилкарбинола

Студент

Р.С. Трёшников

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

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

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: Оптимизация процесса получения чистого изобутилена дегидратацией триметилкарбинола.

Целью выпускной квалификационной работы является повышение производительности и технико-экономических показателей работы реакторного узла дегидратации триметилкарбинола, составление технологической схемы производства чистого изобутилена, а также расчёт и выбор наиболее оптимальных условий проведения реакции.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, расчётной части, заключения, списка используемых источников.

Выпускная квалификационная работа изложена на 48 страницах, содержит 17 рисунков, 4 таблицы, использовано 33 литературных источников, в том числе 6 зарубежных.

В литературном обзоре рассмотрены основные химические свойства изобутилена, методы его получения, механизм реакции получения изобутилена путём дегидратации триметилкарбинола, а также кинетические и термодинамические закономерности реакции дегидратации ТМК.

В расчётной части рассмотрена действующая на ООО «Тольяттикаучук» схема реактора дегидратации ТМК, а также рассмотрена предлагаемая схема, произведен расчёт реактора Р-28, составлены таблицы материальных и тепловых потоков реактора.

В заключении приведены выводы о проделанной работе.

Abstract

Theme of the final qualification work: Optimization of the process of obtaining pure isobutylene by dehydration of trimethylcarbinol.

The purpose of the final qualification work is to increase the productivity and technical and economic indicators of the operation of the reactor unit for dehydration of trimethyl trimetrbinol, drawing up a technological scheme for the production of pure isobutylene, as well as calculating and choosing the optimal conditions for the reaction.

Final qualifying work from the introduction, literature review, calculation part, conclusion, list of sources.

The final qualifying work is set out on 48 pages, contains 17 figures, 4 tables, used 33 literary sources, including 6 foreign.

In literature review considers the main chemical properties of isobutylene, methods for its preparation, the mechanism of the reaction for obtaining isobutylene by dehydration of trimethylcarbinol, as well as the kinetic and thermodynamic laws of the dehydration reaction of TMC.

In the calculation part, the scheme of the TMK dehydration reactor operating at Togliattikauchuk LLC was considered, and the proposed scheme was considered, the R-28 reactor was calculated, and tables of material and heat flows of the reactor were compiled.

In the conclusion, the conclusions about the work done are given.

Содержание

Введение.....	5
1. Литературный обзор	6
1.1 Структура и физико-химические свойства изобутилена.....	6
1.2 Промышленные процессы получения чистого изобутилена	7
1.2.1 Экстрактивная ректификация	8
1.2.2 Получение изобутилена водными растворами серной кислоты	10
1.2.3 Получение изобутилена через простые эфиры	12
1.2.4 Гидратация изобутилена с последующей дегидратацией ТБС	12
1.3 Катализаторы, кинетические и термодинамические закономерности реакции дегидратации ТМК.....	18
1.4 Физико-химические основы процесса дегидратации ТМК.....	24
2 Расчетно -технологическая часть	27
2.1 Описание технологического процесса дегидратации ТМК с получением чистого изобутилена в ООО «Тольяттикаучук»	27
2.2 Выбор и обоснование предложенной технологии производства	28
2.3 Технологический расчёт дегидрататора Р-28	29
2.4 Материальный баланс реактора	37
2.5 Тепловой баланс реактора.....	42
Заключение	45
Список используемых источников.....	46

Введение

Дегидратация триметилкарбинола – один из основных и часто используемых на производствах методов получения чистого изобутилена.

Реакция дегидратации триметилкарбинола является обратимой, в процессе реакции поглощается тепло. На производстве очень важно предусмотреть такую конструкцию реактора, при которой в реакционную зону обеспечивалось постоянное поступление тепла, а также чтобы из нее выводились образующиеся продукты, такие как изобутилен и вода. Это необходимо для того, чтобы достичь максимальной степени превращения спирта. Все вышеперечисленные требования соблюдаются в цехе БК-4 ООО «Тольяттикаучук», предназначенном для дегидратации ТМК. Однако существующая схема имеет возможность модернизации.

Действующая технология имеет один недостаток – большой проскок паров триметилкарбинола через слой катализатора. Пары неразложившегося ТМК после конденсации возвращаются обратно в дегидрататор, что требует больших затрат энергии на процесс. А также катализатор, находящийся в верхней части реактора находится в твердой фазе и имеет свойство «слёживаться», следовательно, не весь катализатор участвует в реакции, что значительно снижает производительность процесса.

Целью работы является повышение производительности и технико-экономических показателей работы реакторного узла дегидратации триметилкарбинола

Задачи данной работы:

- провести анализ существующих процессов получения чистого изобутилена в научно-технической и патентной литературе;
- изучить технологический процесс получения чистого изобутилена в ООО «Тольяттикаучук»;
- провести расчёты процесса дегидратации триметилкарбинола по предложенной технологической схеме.

1. Литературный обзор

1.1 Структура и физико-химические свойства изобутилена

Изобутилен в промышленности чаще всего применяется в производстве синтетических каучуков, так как является одним из ключевых реагентов в производстве изопрена и бутилкаучука.

Структурная формула изобутилена $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ представлена на рисунке 1.

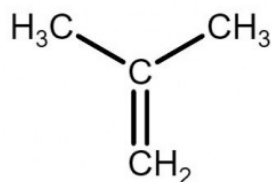


Рисунок 1 – Структурная формула изобутилена

В промышленности синтетического каучука изобутилен используется как мономер для производства бутилкаучука и полиизобутилена, а также для производства изопрена методом конденсации изобутилена с формальдегидом.

«Изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с неприятным запахом, Изобутилен нерастворим в воде; растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире. Вступает во все реакции, характерные для олефинов; легко полимеризуется в присутствии кислых агентов. Взрывоопасен. Пределы взрывоопасных концентраций с воздухом 1,7-9,0% (об.). При вдыхании оказывает наркотическое действие

Основным источником получения изобутилена являются газы нефтедобычи и нефтепереработки, содержащие изобутан и изобутилен. Так же изобутилен может быть получен дегидрированием изобутана» [26].

1.2 Промышленные процессы получения чистого изобутилена

Известно достаточно много методов выделения изобутилена из фракции C_4 углеводородов. Большинство из них имеет чисто исторический интерес. Однако все они имеют общую основу: изобутилен выделяют из фракций C_4 , представляющих собой смесь всех углеводородов C_4 — предельных и непредельных, изо- и цис-строения. 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:

Взаимодействия изобутилена с органическими веществами (химический) и абсорбцию с ректификацией (физический).

В качестве абсорбента для данного процесса может выступать керосиновая фракция. В свою очередь, состав исходного газа может включать в себя 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 близкого значения температур кипения у составляющих C_4 фракции, то для правильного равномерного разделения добавляют агенты, которые увеличивают летучесть паров, что благотворно влияет на фракционную разгонку смеси, а также уменьшает упругость пара углеводородов. Если добавленный агент уходит с дистилятным паром, то этот процесс называется азеотропной дистилляцией, а если же агент находится в остатке, то это экстрактивная дистиляция. Ректификация чаще

всего нужна для предварительной очистки изобутилен-изобутановой фракции» [33].

1.2.1 Экстрактивная ректификация

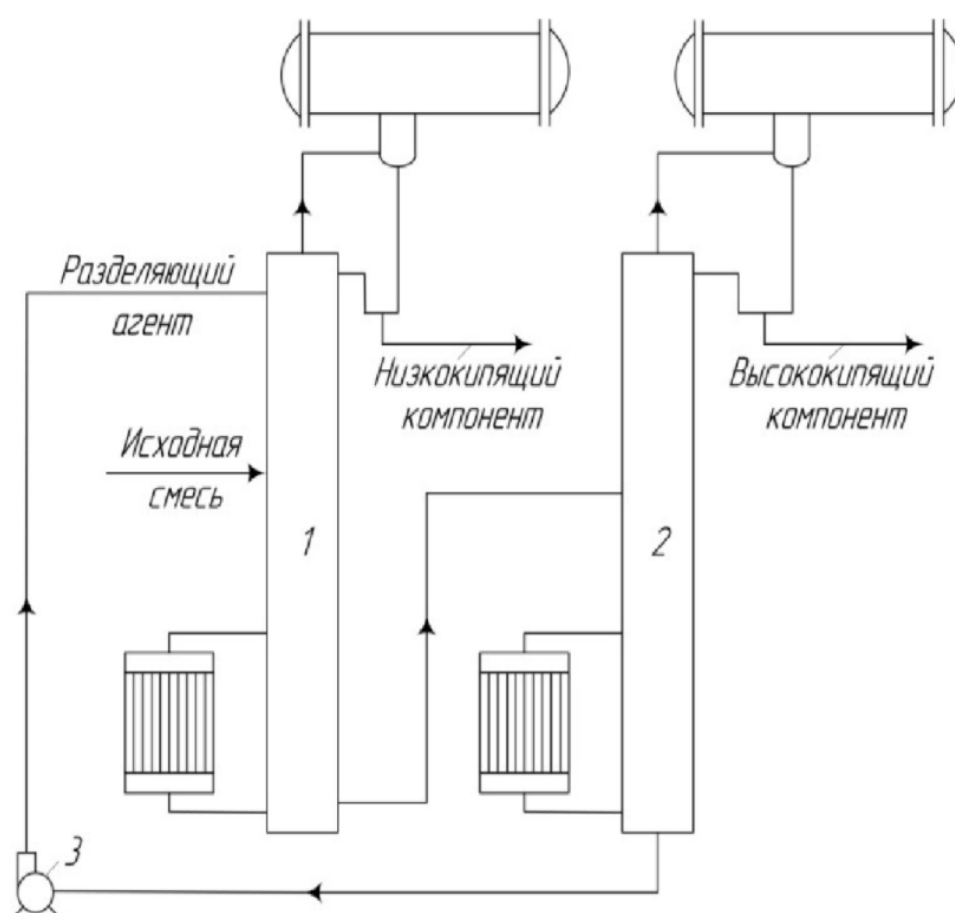
Составляющие С4 фракций углеводороды имеют близкую по значению температуру кипения между собой. Это является причиной образования азеотропов. Например, бензол образует азеотропы с циклогексаном, циклогексеном, метилциклопентаном, алканами С7 изомерного строения, что исключает возможность их разделения 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.

В качестве разделяющих агентов описано применение многих функциональных соединений. В промышленности в разные годы использовали ацетон, фурфурол, ацетонитрил, ДМФА, диметилацетамид, N-метилпирролидон, Р-метоксипропионитрил.

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

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. Принципиальная схема процесса экстрактивной ректификации приведена на рисунке 2.



1 - Экстрактивно – ректификационная колонна; 2- Отгонная колонна; 3- Насос

Рисунок 2 - Принципиальная схема установки экстрактивной ректификации

1.2.2 Получение изобутилена водными растворами серной кислоты

Сернокислый 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 градусов, а концентрация кислоты при взаимодействии должна быть не менее 55%, но не более 65%).

Данная реакция изображена на рисунке 3 и имеет вид:

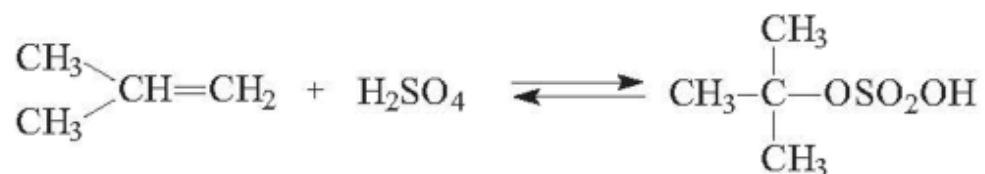


Рисунок 3 – Реакция синтеза бутилсерной кислоты

Но параллельно протекает реакция олигомеризации, что приводит к небольшим потерям изобутилена. В данную реакцию вступает преимущественно диизобутилен или же триизобутилен.

Если же добавить воды, тогда изобутилсерная кислота вступает в реакцию гидролиза, что приводит к образованию трет-бутилового спирта. Данная реакция изображена на рисунке 4 и имеет вид:

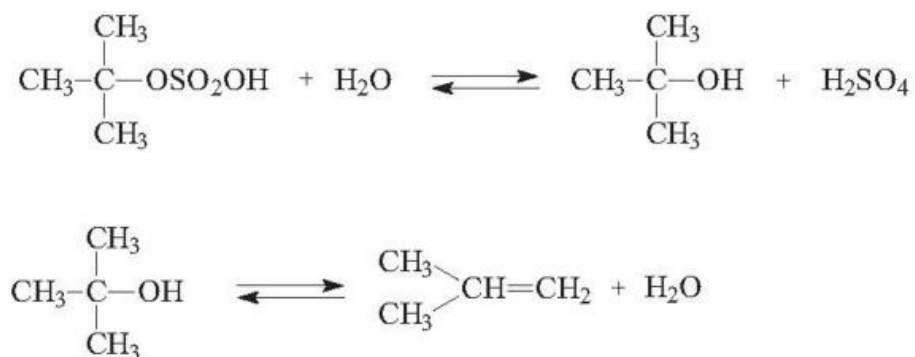


Рисунок 4 – Реакция получения трет-бутилового спирта

Существуют побочные реакции у данного процесса. Результатом их протекания является образованный олигомер изобутилена, имеющий вид:



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.

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%, так как при этой концентрации обеспечивается высокая скорость процесса и в последствии оказывается меньшее воздействие на оборудование, что приводит к понижению коррозии. Это позволяет изготавливать детали из обычной стали.

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.

Температурный показатель является очень важным, так как скорость извлечения изобутилена зависит именно от температуры. Наилучшей для данной реакции считается 40°C. 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. Скорость и селективность извлечения зависят и от характера эмульсии, образующейся при перемешивании кислоты и углеводородов. Наибольшая селективность обеспечивается при эмульгировании кислоты в углеводородах.

1.2.3 Получение изобутилена 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.

После выделения изобутена при помощи растворителя можно провести перегонку. Примером растворителя служат такие вещества, как: N-метилпирролидон (NMP) или диметилсульфоксид (DMSO).

При выделении изобутилена потребляется намного меньше энергии за счет разложения МТБЭ. Но у данного метода есть свои недостатки. Они связаны с использованием более высоких температур, а также, необходимо разбавлять пар на стадии разложения МТБЭ. Это усложняет процесс очистки изобутилена.

1.2.4 Гидратация изобутилена с последующей дегидратацией ТБС

Схема процесса подразделяется на два этапа:

–Гидратацию изобутилена с образованием ТМК (Рисунок 5).

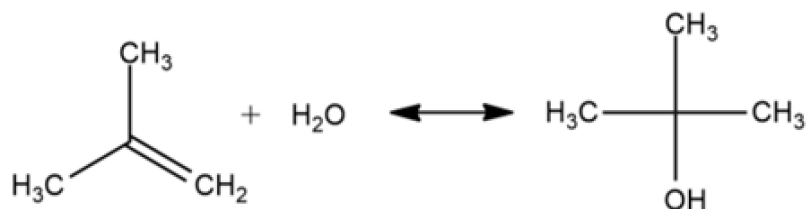


Рисунок 5 – Реакция получения ТМК путем гидратации изобутилена

–Дегидратацию триметилкарбинола в изобутилен (Рисунок 6).

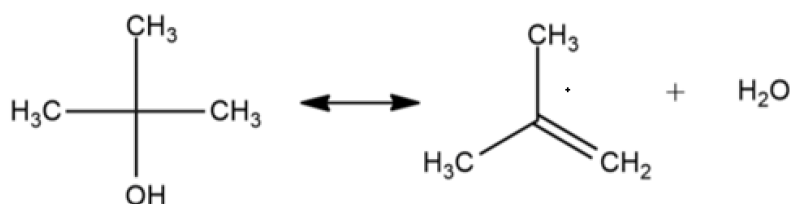


Рисунок 6 – Реакция получения изобутилена путем дегидратации ТМК

«Гидратацию изобутилена проводят в одном или одновременно в двух, последовательно или параллельно работающих, вертикальных цилиндрических гидрататорах в экстракционно-реакционном противоточном режиме при температуре должно быть не менее 80, но не более 95°C и давлении 17,5–20,0 кгс/см².

Процесс может включать стадию отмывки сырья в отмывной колонне, после которой сырьё подают на стадию синтеза и выделения ТМК, а промывную воду направляют в канализацию» [25].

Описание процесса и принципиальная схема даны на рисунке 7.

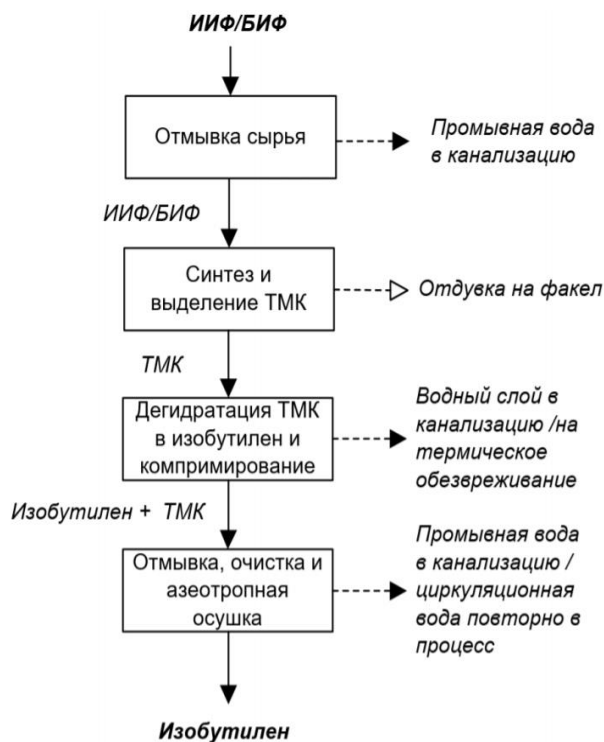


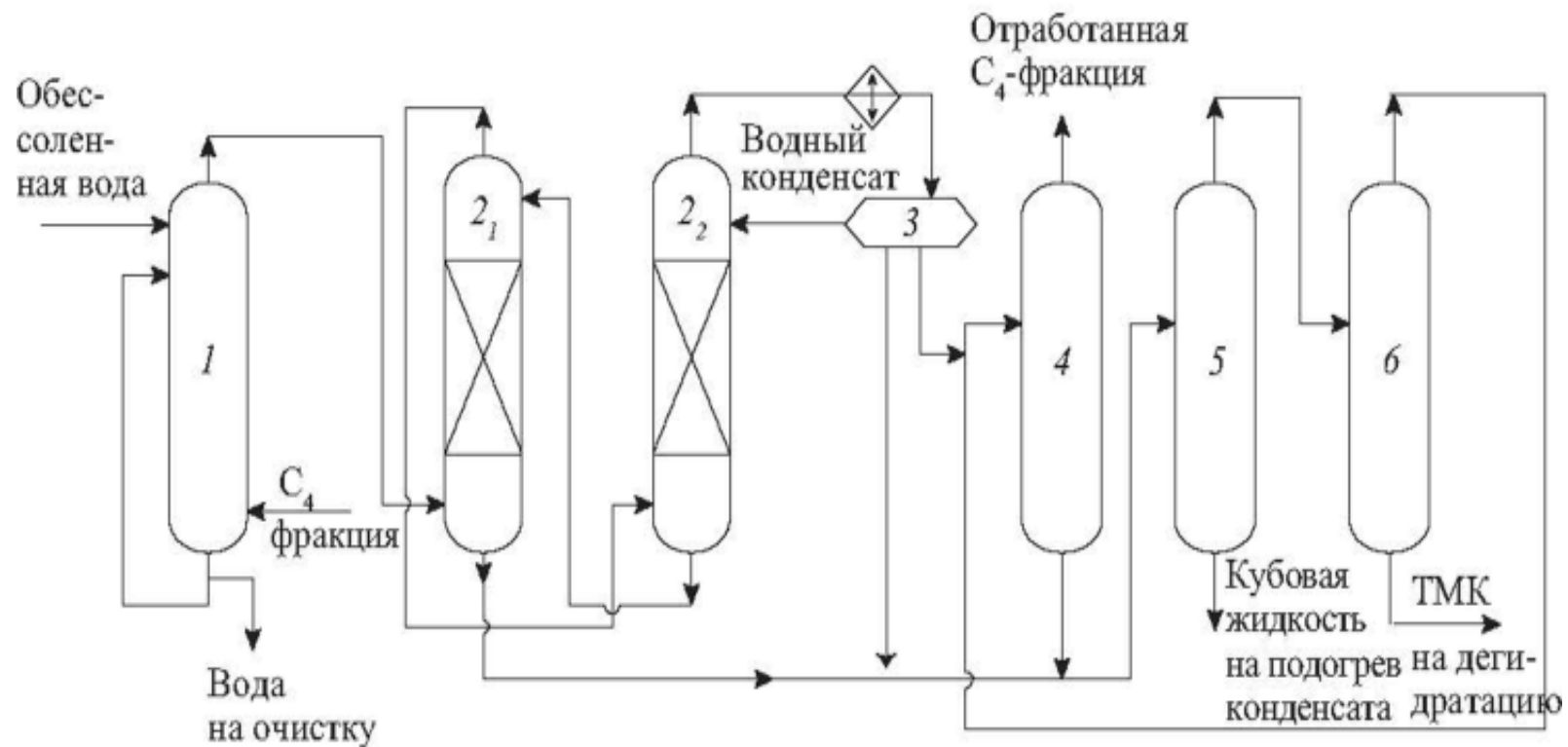
Рисунок 7 – Принципиальная схема процесса концентрирования изобутилена из ИИФ фракции через триметилкарбинол

Технологический процесс выделения изобутилена непрерывный и состоит из стадий:

- отмывка изобутиленсодержащей пиролизной фракции от аммиака, солей меди, ДМФА и карбонильных соединений
- гидратация изобутилена, которая осуществляется при 85 - 90 °С и давлении 1,8 - 2 МПа;
- разделение продуктов гидратации;
- выделение ТМК и его дегазация;
- дегидратация ТМК;
- ректификация и азеотропная осушка изобутилена-сырца.

В процессе выделения изобутилена на ионитах впервые были применены реакционно-ректификационные системы.

Технологическая схема выделения изобутилена представлена на рисунке 8.



1 - отмывочная колонна; 2₁, 2₂ - гидрататоры; 3 - отстойник; 4 - колонна очистки отработанной фракции углеводородов С₄ от ТМК и воды; 5 - колонна концентрирования ТМК; 6 - колонна дегазации водного раствора ТМК от легких углеводородов

Рисунок 8 – Схема выделения изобутилена на ионообменных смолах

«Исходная пиролизная фракция, содержащая изобутилен, подается в нижнюю часть колонны 1 для отмывки от аммиака, солей меди, ДМФА и карбонильных соединений обессоленной водой. Обессоленная вода подается в верхнюю часть колонны 1. Промывная вода из куба колонны подается в контур орошения. Избыток воды после отпарки направляется на очистку. Гидратацию проводят в системе двух гидрататоров, работающих в реакционно-ректификационно-противоточном режиме. Для обеспечения необходимой высоты слоя катализатора гидрататоры работают как один аппарат. Отмытая пиролизная фракция с верха колонны 1 подается на гидратацию в нижнюю часть гидрататора 2_х, заполненного ионообменной смолой, и из верхней части подается в нижнюю часть гидрататора 2_г» [24].

Водный конденсат подается в верхнюю часть гидрататора 2_г и отбирается из нижней части гидрататора 2_х в виде слабого водного раствора ТМК. Пройдя слой катализатора, отработанная фракция С₄ из верхней отстойной зоны гидрататора 2_г конденсируется, отстаивается в отстойнике 3 и затем подается на очистку от ТМК и воды в колонну 4. Отстоявшиеся ТМК, и вода из отстойника 3 направляются в колонну 5. Из нижней части гидрататора 2_х продукты реакции поступают в колонну 5 для концентрирования ТМК. С верха колонны 5 отбираются пары азеотропа ТМК с водой, конденсируются и направляются в колонну 6 на дополнительную дегазацию углеводородов С₄. Азеотроп ТМК с водой из куба колонны 6 направляется на дегидратацию.

Дегидратация - разложение ТМК проводится в аппарате колонного типа 7, верхняя часть которого заполнена катализатором - сульфокатионитом КУ-2ФПП, а нижняя представляет собой ректификационную колонну, предназначенную для более полного выделения ТМК из воды. Температура в кубе дегидрататора не более 90 С, давление 0,16 МПа. Пары из верхней части дегидрататора 7 конденсируются, сконденсированный ТМК возвращается в дегидрататор, а изобутилен через сепаратор 8 поступает в колонну 9 для отмывки от ТМК. Из куба дегидрататора отбирается вода и олигомеры

изобутилена, образующиеся в процессе дегидратации. Полимеры отправляются на склад, а вода подается на орошение колонны 9. Отмытый изобутилен с верха колонны 9 поступает на компримирование, затем конденсируется, отделяется от воды в отстойнике 10 и направляется в колонну 11 на ректификацию от полимеров и ТМК.

Кубовая жидкость колонны 11, содержащая изобутилен, ТМК и полимеры, возвращается в промывную колонну 9, а изобутилен-ректификат с верха колонны 11 конденсируется и через отстойник 12 направляется в колонну азеотропной осушки 13, с куба которой осушенный изобутилен поступает на склад. Пары с верха колонны 13 поступают в отстойник 12.

Изобутилен-ректификат получается с чистотой не менее 99,95 %масс., степень извлечения изобутилена из пиролизных фракций - 99 %масс., конверсия изобутилена-95 %.

Реакционно-ректификационные системы широко применяются сегодня для проведения равновесных реакций на гетерогенных катализаторах, которые одновременно играют роль насадки в ректификационной колонне.

С появлением современных установок каталитического крекинга на цеолитсодержащих катализаторах, обладающих изомеризующей способностью, нефтеперерабатывающие заводы стали обладателями больших количеств фракций C₄, которые ранее использовали только для получения полимербензина димеризацией изобутилена или содимеризацией его с бутиленами.

Бутадиен в процессе крекинга не образуется, поэтому отсутствует в составе фракции углеводородов C₄. По этой причине заводы, имеющие установки каткрекинга, предпочитают использовать изобутилен для получения высокооктановых добавок к автомобильным бензинам, например, МТБЭ, а остаток фракции отправляют другим потребителям.

Первоначально проводится синтез МТБЭ. Затем экстрактивной ректификацией разделяют «-бутилены, «-бутан и изобутан. н-Бутилены идут на изомеризацию в изобутилен, который затем возвращается на синтез

МТБЭ. Изобутан дегидрируется в изобутилен, а и-бутан изомеризуют в изобутан, либо направляют на дегидрирование в БД, либо используют как сырье пиролиза.

Таким образом, заводы СК, обладающие мощными блоками дегидрирования изобутана и изобутана, получают возможность дополнительного производства изобутилена — одного из самых дефицитных мономеров. После внедрения этих технологий переработка крупнотоннажных фракций углеводородов C₄ пиролиза и каталитического крекинга стала комплексной, безотходной и экологически безопасной.

«Всего в России в настоящее время работают три промышленные установки по выделению изобутилена из пиролизной фракции углеводородов C₄, после выделения из нее бутadiен и изобутан-изобутиленовой фракции, получаемой при дегидрировании изобутана.

За период эксплуатации установок мощность по изобутилену выросла почти в три раза. При этом увеличилась степень извлечения изобутилена до его остаточного содержания 0,5 %масс. Большой эффект был получен при замене червячковой формы катализатора КУ-2ФПП (формованного в полипропилен) на кольцевую, при этом активная поверхность катализатора увеличилась в два раза. Увеличение содержания сульфогрупп в катионите также позволило повысить скорость гидратации изобутилена» [24].

1.3 Катализаторы, кинетические и термодинамические закономерности реакции дегидратации ТМК

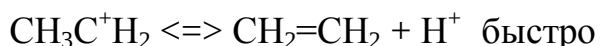
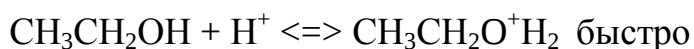
«Рассмотрим подробный анализ механизмов и кинетических закономерностей реакций гидратации непредельных соединений и дегидратации спиртов в водных растворах протонных кислот. Отмечено, что чаще всего кинетические измерения проводят с малыми концентрациями непредельных соединений и спиртов, не влияющих на каталитические свойства раствора. В данных условиях при постоянной концентрации

кислоты обратимые реакции гидратации – дегидратации имеют первый порядок относительно концентрации органического реагента и уравнения скорости имеют следующий вид

$$-dC_{\text{ол}}/d\tau = dC_{\text{сп}}/d\tau = k_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{ол}} - k_{\text{дегидр}} \cdot C_{\text{сп}} \quad (2)$$

В общем случае при обработке результатов кинетических измерений получают константу скорости $k_{\text{сум}} = k_{\text{гидр}} + k_{\text{дегидр}}$. Для отдельного определения $k_{\text{гидр}}$ и $k_{\text{дегидр}}$ измеряют равновесные концентрации непереходящего соединения и получающегося спирта $C_{\text{ол}}^{\infty}$ и $C_{\text{сп}}^{\infty}$ [25].

Механизм реакции и его стадии:



«Так же была изучена кинетика дегидратации трет-бутилового спирта в статических условиях и в проточной системе с использованием катионита КУ-1 как катализатора. Опыты в статических условиях проводили в круглодонной колбе, помещенной в термостат с снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром с ценой деления 0,1°C. Выделившийся изобутилен собирали в приемник, охлаждаемый смесью ацетона с сухим льдом.

Для исследований в проточной системе была использована установка с автоматической подачей жидких продуктов на катализатор сверху. Реактором служила стеклянная трубка диаметром 25 мм и длиной 280 мм с рубашкой, в которую подавали горячую воду из термостата. Температура замерялась в середине слоя катионита термометром с точностью 0,5°C. В пределах точности измерения температура была постоянной по высоте слоя» [17].

После ректификации на лабораторной установке полученный спирт содержал 85 % масс. основного вещества и соответствовал требованиям,

предъявляемым к чистым реактивам.

«Изучалась кинетика реакции дегидратации третбутанола импульсным газохроматографическим методом. Реактор представлял собой кварцевую трубку длиной 90 мм и внутренним диаметром 7 мм, заполненную катализатором. Объем катализатора составлял 1,2 мл, объем газовой фазы - 1,8 мл, количество нанесенной кислоты варьировали от 2,8 до 13,8 мг. В качестве катализатора использовали фосфорную кислоту, нанесенную на кварц. При 70°C концентрацию фосфорной кислоты в каталитической системе изменяли от 53 до 80% масс.

Исходный трет-бутанол производства "Реанал" содержал 99,6% масс. Основного вещества, ввод в реактор осуществляли шприцем МШ-10. В большинстве опытов объем пробы был равен 0,5 мкл» [3].

Для обработки экспериментальных данных применяли следующее уравнение

$$2,3\omega \lg (n_0/n_i) = k_{\text{ж}}\Gamma V_{\text{ж}} = k_{\text{эф}} \quad (3)$$

где, n_0 и n_i - начальная и текущая скорость подачи (концентрации) трет-бутанола;

ω – объемная скорость газа-носителя;

$k_{\text{ж}}$ - эффективная константа скорости реакции в жидкой фазе

Γ - отношение равновесных концентраций трет- бутанола в жидкой и газовой фазах для данного состава раствора;

$V_{\text{ж}}$ - объем нанесенной на поверхность кварца фосфорной кислоты;

$k_{\text{эф}}$ – константа скорости.

В работе [4] исследована кинетика дегидратации триметилкарбинола на Al_2O_3 при давлении 700-200 мм рт. ст., температуре 207-272°C и времени контакта 1-4,5 мин. Этот способ

отличается увеличенной скоростью реакции (чуть больше чем в 3 раза) при понижении давления, а также было подмечено, что скорость реакции не зависит от времени контакта в интервале от 1 до 3-х минут.

В опыте использовался безводный ТМК, который не содержит примесей других спиртов.

В работах [6-7] механизм протекания реакции дегидратации спиртов и кинетика изучены более подробно.

«Были изучены кинетические закономерности реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15 по скорости выделения изобутилена из кипящих в узком температурном интервале ($80 \pm 2^\circ\text{C}$) смесей спирт - вода и спирт - метилциклогексан, которые брали в количестве 200 мл и помещали в реакционную трехгорлую колбу, снабженную электрическим обогревом и механической мешалкой. Скорость отвода газообразного изобутилена периодически измеряли мыльнопленочным расходомером и аппроксимировали к нулевому времени для состава исходной смеси. Показано сильное ингибирующее влияние воды на скорость реакции при увеличении ее концентрации в растворе до 0,7 моль/л, что объяснено переходом от общего кислотного катализа к катализу гидратированным протоном, обычно имеющему место в растворах. При концентрации ТМК менее 8 моль/л и воды более 12 моль/л катализ осуществляется полностью гидратированными протонами и скорость реакции дегидратации имеет первый порядок по спирту и нулевой по воде. Для математического описания реакции в области меньшего содержания воды была использована модель Лэнгмюра-Хиншельвуда. Рассчитаны константы скорости и константы адсорбции в кинетических уравнениях для температуры 80°C , но влияние температуры на скорость реакции дегидратации ТМК не исследовалось» [29].

«Существует технология получения изобутилена дегидратацией

трет-бутилового спирта в чистом виде или в виде водного раствора в паровой фазе с разбавлением инертным газом или водяным паром при температуре 100-450°C на кремне-алюминиевом катализаторе с удельной поверхностью 100-1000 м²/г, объемом пор 0,3-1,0 см³/г и содержанием 10-30% масс. Al₂O₃ с последующим выделением чистого изобутилена из реакционной смеси.

В примерах опыты проводили в реакторе, представляющем собой трубку из нержавеющей стали внутренним диаметром 25 мм и длиной 700 мм, в которую загружали 330 см³ выпускаемого промышленностью кремне-алюминиевого катализатора N631L в виде цилиндров диаметром 5 мм и длиной 5 мм. Температуру в зоне реакции поддерживали равной 160°C. Подачу исходного водного раствора трет-бутилового спирта с содержанием 90% масс. Основного вещества в газовой фазе поддерживали в интервале 11-33 л/час. При каких условиях измеряли объем подаваемого исходного реагента не указывается. Если принять, что при температуре 160°C и атмосферном давлении, то подача ТМК составит 47-142 г на литр катализатора в час. В среднюю часть реактора подавали нагретый до 160°C поток азота или водяного пара в объемном отношении к исходной смеси реагентов от 1:1 до 5,5:1. В результате достигнута степень превращения трет-бутилового спирта 99,0-99,7%, селективность 94,6-97,1%. В опыте, когда поток инерта подавали на вход реактора, степень превращения трет-бутилового спирта составила 98,5%, селективность - 96,1% (при подаче инерта в среднюю часть реактора 99,3% и 94,8%, соответственно).

По данной технологии предусмотрено также разбавлять часть или весь объем катализатора инертным материалом с размером и формой частиц катализатора (алюминиевая керамика или активированный алюминий). В примерах по данному варианту температуру в зоне реакции поддерживали 160-210°C, подавали 11,5-34 л/час исходного сырья в паровой фазе, водяной пар поступал в среднюю часть реактора в объемном отношении к исходному сырью от 2:1 до 3:1. Степень

превращения трет-бутилового спирта составляла 99,1-99,9%, селективность - 97,8-99,0%.» [9].

«Рассматривалось разложение трет-бутилового спирта в жидкой фазе в присутствии инертных компонентов, образующих азеотропную смесь с водой и тем самым способствующих удалению воды из зоны реакции. Жидкофазный процесс разложения проводят в присутствии ксилола и гомогенного сульфокислотного катализатора при температуре 70-200°C и давлении достаточным для нахождения ксилола в жидком состоянии. Катализатором являются арилсульфокислоты, в том числе пара и ортосульфокислоты или их смеси, из ксиолов более предпочтителен параксилон.

Основной отличительной чертой технологии является стадия предварительного контактирования исходного потока водного раствора ТБС с азеотропобразующим компонентом, в результате чего значительная часть содержащейся в спирте воды выделяется отдельной фазой, а трет-бутиловый спирт подается в зону дегидратации вместе с азеотропобразующим компонентом. В реакторе происходит разложение ТБС до воды и изобутилена. Пары изобутилена и азеотропа вода-углеводород выводятся из зоны реакции, охлаждаются в теплообменнике до 20-40°C и направляются в сепаратор, где отделяется газообразный изобутилен и поступает на стадию компримирования и очистки. Исходный водный раствор ТБС обычно подают в выходящий из реактора поток после холодильника. Азеотроп образующий углеводород в жидкой фазе вместе с трет-бутиловым спиртом направляют в зону реакции, а водная фаза выводится из системы на очистку. Азеотроп образующими компонентами могут быть алифатические и ароматические углеводороды с температурой кипения в интервале 60-140°C, в том числе бензол, толуол, ксилолы, наиболее предпочтителен параксилон» [20]

Катализаторами являются любые катализаторы дегидратации, в том числе сульфокатиониты. Предпочтительно – толуолсульфокислота.

«Рассматривался способ получения изобутилена дегидратацией трет-бутилового спирта при его контактировании с катионообменной смолой в интервале температур 68-100°C в присутствии бензола, обеспечивающем непрерывное удаление образующейся при разложении третбутилового спирта воды в виде азеотропа.

В качестве катализатора использовали макропористый сульфокатионит (Amberlyst-15), температура проведения процесса при этом находилась в интервале 75- 79,5°C. В примере, где использовали бензол для отгонки воды из зоны реакции и температуру реакционной массы поддерживали в интервале 71-73°C, производительность Amberlyst-15 составила 4,7 г на 1 г сульфокатионита в час» [11].

1.4 Физико-химические основы процесса дегидратации ТМК

Реакция дегидратации ТМК изображена на рисунке 9.

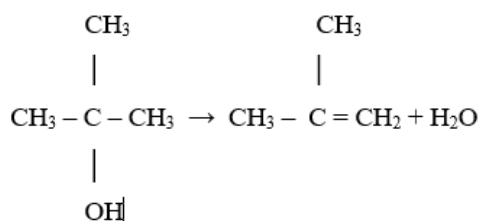


Рисунок 9 – Реакция дегидратации триметилкарбинола

Процесс так же можно разделить на три стадии. Рассмотрим их:

- Образование оксониевого соединения изображен на рисунке 10.

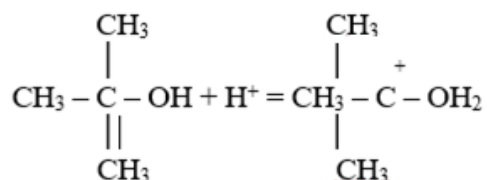


Рисунок 10 – Реакция образования оксониевого соединения

- Распад оксониевого соединения на карбониевый ион и воду изображен на рисунке 11.

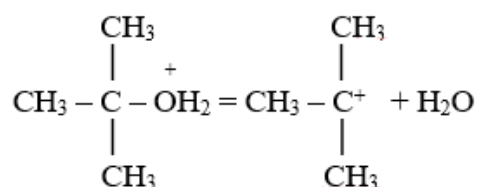


Рисунок 11 – Реакция распад оксониевого соединения

- Отщепление протона (H⁺) и образование изобутилена изображено на рисунке 12

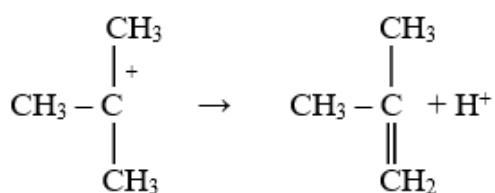


Рисунок 12 – Реакция образование изобутилена

Реакция дегидратации протекает с поглощением тепла, проводится под давлением около 0,6 кгс/см² и температуре около 90 С Катализатором для реакции является КУ-2-23ФПП. Он представляет из себя смесь катионитов КУ-2П, КУ -23П, а также полипропилен в виде гранул.

Вывод: На основе научно-технической и патентной литературы были изучены основные промышленные технологии получения чистого изобутилена, технологические схемы и закономерности процессов получения. Были выделены недостатки и преимущества каждого процесса. Тщательно изучен механизм реакции, рассматриваемой нами схемы, рассмотрены все его стадии, используемый катализатор и условия для благоприятного протекания реакции. Изучены общие сведения об изобутилене, сфере его применения, а также его химические свойства.

2 Расчетно -технологическая часть

2.1 Описание технологического процесса дегидратации ТМК с получением чистого изобутилена в ООО «Тольяттикаучук»

Технологическая схема процесса получения чистого изобутилена, действующая на ООО «Тольяттикаучук» изображена на рисунке 13.

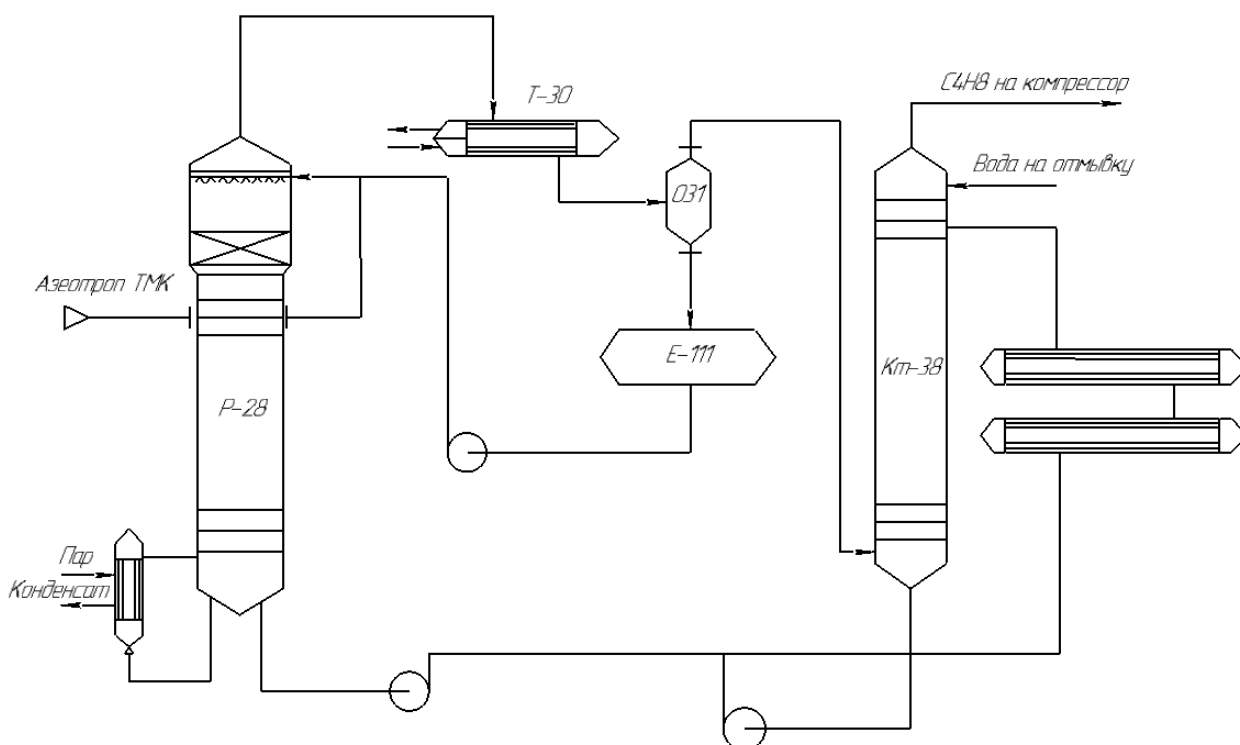


Рисунок 13 – Действующая схема получения изобутилена

Процесс дегидратации ТМК в ООО «Тольяттикаучук» проводят в двух параллельно работающих реакторах Р-28/1,2. На рисунке показан один реактор.

Азеотроп триметилкарбинола поступает в верхнюю часть дегидрататора Р-28, загруженную катализатором КУ-2-23ФПП. Там происходит основная реакция – дегидратация триметилкарбинола в изобутилен. Вода, участвующая в процессе, выводится из процесса через

тарелки с помощью куба ректификационной секции. Из верхней части колонны Р-28 выходит изобутилен в газообразном виде вместе с парами ТМК, которые не разложились. После чего направляются в конденсатор т-30 для конденсации паров триметилкарбинола, изобутилена и воды. После конденсации парожидкостную смесь направляют в сепаратор 0-31, где конденсат отделяется от паров. Отделенный конденсат собирается в емкости Е-111, откуда возвращается в верхнюю часть реакционной зоны дегидрататора Р-28 в виде флегмы. Колонна Кт-38 предназначена для отмывки изобутилена от ТМК водой, бутилен в нее поступает из сепаратора 0-31. В ней установлено 14 колпачковых тарелок. Для отмывки в верхнюю часть колонны с помощью насоса на 12 тарелку подается вода, предварительно пропущенная через холодильники. С помощью насоса в колонне Кт-38 происходит циркуляция воды.

2.2 Выбор и обоснование предложенной технологии производства

Предлагаемые изменения:

- Установка двух ситчатых тарелок для конденсации паров над слоем катализатора.
- Нахождение катализатора полностью в жидкой фазе.

На рисунке 5 изображена предлагаемая мной схема работы реактора. Слой катализатора полностью находится в жидкой фазе, над ним установлено две ситчатые тарелки. В верхней части реактора через распределительное устройство на орошение поступает исходный раствор ТМК и рецикл раствора ТМК. Схема работы данного реактора соответствует непрерывному реактору идеального смешения. Хорошего перемешивания в слое реактора удастся достичь благодаря перемешиванию реакционной смеси парами выделяющегося изобутилена, а также за счет пара, поступающего из

верхней части реакционной зоны. Температура и концентрация реагентов во всей реакционной зоне можно принять одинаковой.

Предложенная технологическая схема процесса получения чистого изобутилена изображена на рисунке 14.

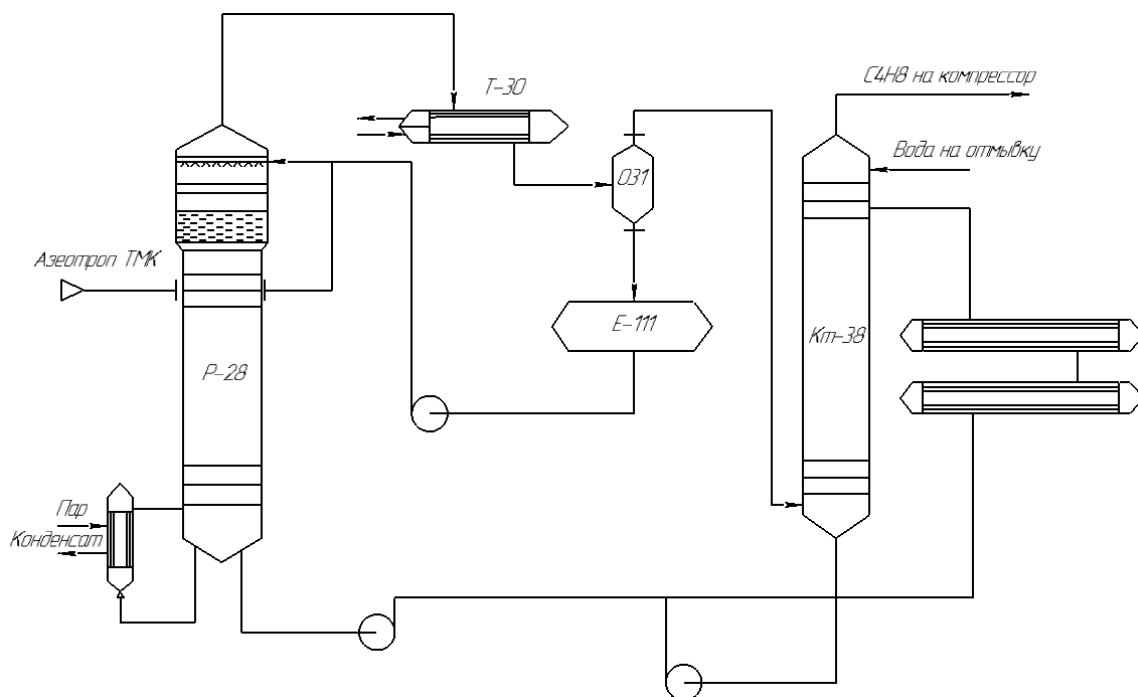


Рисунок 14 – Предложенная схема получения изобутилена

Проведение процесса в слое катализатора, полностью находящимся в жидкой реакционной массе, способствует равномерному контакту поверхности всех гранул катализатора с раствором ТМК, а также снижению проскока паров ТМК и воды. Ситчатые тарелки дополнительно снижают унос паровой фазы и обеспечивают нагрев рециркулируемого потока ТМК и воды.

2.3 Технологический расчёт дегидрататора Р-28

Предложенная схема работы реакционной зоны реактора Р-28 представлена на рисунке 15.

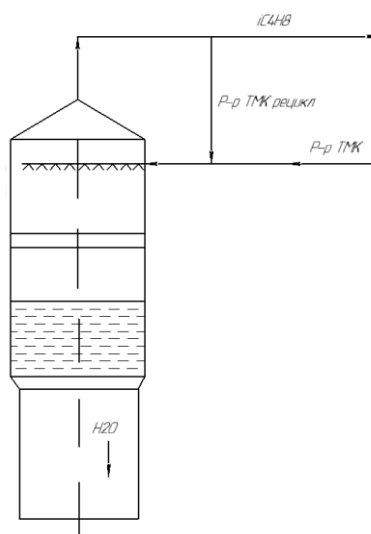


Рисунок 15 – Колонна реактора ректификактора Р-28

Характеристика реактора Р-28 представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Технологические показатели реакторов Р-5I/II

Технологические показатели	
Наименование	Характеристика
Диаметр	3400/2600 мм
Высота общая	24200 мм
Высота цилиндрической части	5800/9685 мм
Количество тарелок	14 шт.
Расстояние между тарелками	450 мм
Расчетное давление	6 кгс/см ²
Расчетная температура	200°C

Используется формованный катализатор КУ-2.23ФПП, имеющий следующие физико-химические свойства.

- Полная статическая обменная емкость(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:

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

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

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

Площадь сечения находим по формуле:

$$S_{\text{сеч}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (5)$$

$$S_{\text{сеч}} = \frac{3,14 \cdot 3,4^2}{4} = 9,07 \text{ м}^2$$

Тогда

$$V_{\text{р.з.}} = 9,07 \cdot 2 = 18,14 \text{ м}$$

Расчёт массы загруженного катализатора:

Удельный объём сухого катализатора равен 2,5 см^3 на 1 г.

Проведем расчет массы загружаемого катализатора

1 тонна сухого катализатора занимает объём – 2,5 м^3 , $V_{\text{р.з.}}$ – 18,14 м^3

$$M_{\text{кат}} = \frac{18,14 \cdot 1}{2,5} = 7,26 \text{ тонн}$$

Расчет концентрации катализатора:

Полная статическая обменная ёмкость по лабораторным данным = 3,5 мг эквивалента NaOH на 1 г сухого сульфокатионита. Поскольку активный центр – это SO_3H , то эквивалент равен молю.

Находим количество молей активных центров в катализаторе.

$$n_{\text{кат}} = m_{\text{кат}} \cdot n_{\text{уд-ая}} \quad (6)$$

$$n_{\text{кат}} = 7260 \cdot 3,5 = 25410 \text{ моль/кг.}$$

Рассчитаем концентрацию катализатора

$$C_{\text{кат}} = \frac{n_{\text{кат}}}{V_{\text{реакц.зоны}}} \quad (7)$$

$$C_{\text{кат}} = \frac{25410}{18,14} = 1,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Для непрерывного реактора идеального смешения уравнение материального баланса можно записывать в следующем виде:

$$F_{\text{ТМК}}^0 - F_{(\text{ТМК})} = V_{\text{р.с}} \cdot |r_{(\text{ТМК})}|, \text{ где} \quad (8)$$

где, $F_{\text{ТМК}}^0$ – поток ТМК в реактор, моль/мин.

$F_{\text{ТМК}}$ – поток ТМК из реактора, моль/мин.

$V_{\text{р.с}}$ – объём смеси в жидкой фазе, л.

$|r_{(\text{ТМК})}|$ – скорость реакции разложения ТМК, моль/мин.·л.

Поскольку из реактора выходят потоки изобутилена и воды, содержащие незначительное количество ТМК и которыми можно пренебречь, то $F_{(\text{ТМК})}$ равно 0.

В этом случае

$$F_{\text{ТМК}}^0 = V_{\text{р.с.}} \cdot |r_{\text{ТМК}}| \quad (9)$$

Скорость реакции дегидратации триметилкарбинола описывается следующим математическим уравнением:

$$r_{(\text{ТМК})} = -k \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ТМК}} \quad (10)$$

После подставления скорости реакции в уравнение материального баланса получим:

$$F_{\text{ТМК}}^0 = V_{\text{р.с.}} \cdot k \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{ТМК}} \quad (11)$$

Для расчета количества разложившегося триметилкарбинола необходимо знать объём реакционной смеси, константу скорости реакции при заданной температуре, концентрацию катализатора в реакционной зоне и концентрацию триметилкарбинола в реакционной смеси.

Проведём расчет производительности реактора для температур 80°C, 85°C и 90°C.

Расчет константы скорости

Зависимость константы скорости от температуры записывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-\Delta E}{RT}} \quad (12)$$

где, k_0 – предэкспоненциальный множитель (л.моль.мин)

ΔE – энергия активации (кДж/моль)

$k_0 = 8,93 \cdot 10^{10}$ л/моль/мин

R – газовая постоянная (8,314 кДж/(моль·К))

Энергия активации равна:

$$\Delta E = 88,33 \text{ кДж/моль}$$

Значения активационных параметров взяты из [5] “ Капустин П.П., Елизаров Д.В., Кузьмин В.З., Дьяконов С.Г. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. Иваново. 1997. С. 94-99.”

Рассчитаем константу при температурах 80°C, 85°C, 90°C градусов Цельсия

$$k_{80^{\circ}\text{C}} = 8,93 \cdot 10^{10} \cdot e^{\frac{-88,33}{8,314 \cdot 353,15}} = 0,007663 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

Аналогично рассчитаем для двух других температур:

$$k_{85^{\circ}\text{C}} = 0,01167 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{90^{\circ}\text{C}} = 0,01756 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

Рассчитаем объём реакционной смеси:

$$V_{\text{р.с.}} = V_{\text{р.з.}} - V_{\text{кат}} \quad (13)$$

Чтобы найти объём катализатора, необходимо массу катализатора разделить на плотность матрицы катализатора.

$$V_{\text{кат}} = \frac{m_{\text{кат}}}{\rho_{\text{мат.кат}}} \quad (14)$$

где $\rho_{\text{мат.кат}}$ – плотность матрицы катализатора

$$V_{\text{кат}} = \frac{7,26}{1,30} = 5,58 \text{ м}^3$$

$$V_{\text{р.с.}} = 18,14 - 5,58 = 12,56 \text{ м}^3$$

Расчет концентрации триметилкарбинола в реакционной смеси

В реакционной смеси концентрация триметилкарбинола составляет 70 % массовых (опытные данные)

Для расчета концентрации ТМК требуется количество молей разделить на объём реакционной смеси.

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{n(\text{молей ТМК})}{V_{\text{р.с.}}} \quad (15)$$

Количество молей ТМК можем найти, разделив массу ТМК на молекулярную массу ТМК.

$$n(\text{молей ТМК}) = \frac{m_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}} \quad (16)$$

Чтобы найти массу ТМК, нужно умножить массу реакционной смеси на концентрацию ТМК.

$$m_{\text{ТМК}} = m_{\text{р.с.}} \cdot C_{\text{ТМК}} \quad (17)$$

Чтобы найти массу реакционной смеси, нужно объём реакционной смеси умножить на плотность реакционной смеси

$$m_{\text{р.с.}} = V_{\text{р.с.}} \cdot \rho_{\text{р.с.}} \quad (18)$$

Найдем плотность реакционной смеси при разных температурах (80°C, 85°C, 90°C градусов)

Плотность смеси найдем из следующего соотношения:

$$\frac{1}{\rho_{\text{смеси}}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{x_{\text{ТМК}}}{\rho_{\text{ТМК}}}, \quad (19)$$

где, x_{H_2O} – массовая доля воды

ρ_{H_2O} – плотность воды при $^{\circ}C$

$x_{ТМК}$ – массовая доля ТМК

$\rho_{ТМК}$ – плотность ТМК при $^{\circ}C$

ρ_{H_2O} при $80^{\circ}C = 0,9718$ кг/л

$\rho_{ТМК}$ при $80^{\circ}C = 0,72185$ кг/л

Рассчитаем концентрацию ТМК при разных температурах:

$C_{ТМК}$ при $t = 80^{\circ}C$:

$$C_{ТМК} = \frac{V_{p.c.} \cdot \rho_{ТМК} \cdot C_{ТМК}(\% \text{масс})}{M.M. \cdot ТМК \cdot 100 \cdot V_{p.c.}} \quad (20)$$

$$C_{ТМК 80^{\circ}C} = 7,28 \text{ моль/л}$$

$$C_{ТМК 85^{\circ}C} = 7,34 \text{ моль/л}$$

$$C_{ТМК 90^{\circ}C} = 7,39 \text{ моль/л}$$

Расчет количества молей прореагировавшего ТМК:

$$F_{ТМК}^0 = V_{p.c.} \cdot k \cdot C_{кат} \cdot C_{ТМК}$$

$$F_{ТМК 80^{\circ}C} = 59,80 \text{ кмоль/час}$$

$$F_{ТМК 85^{\circ}C} = 90,45 \text{ кмоль/час}$$

$$F_{ТМК 90^{\circ}C} = 134,99 \text{ кмоль/час}$$

В таблице 2 приведена производительность при разных температурах

Таблица 2 – Сравнение производительности при разных температурах

$t^{\circ}C$	$C_{ТМК}$ моль/л	k л/моль.м	$F_{ТМК}$ кмоль/час	G_{p-p} ТМК кг/час	$Gi_{C_4H_8}$ кг/час
80	7,28	0,007663	59,80	5540,6	3355,1

85	7,34	0,01167	90,45	8380,7	5074,8
90	7,39	0,01756	134,99	12507,5	7571,7

Наиболее целесообразным температурным режимом для проведения реакции является температура 85°C (находится внутри интервала в требованиях регламента). Процесс дегидратации ТМК в ООО«Тольяттикаучук» проводят в двух параллельно работающих реакторах Р-28/1,2. Расчёты предоставлены для одного реактора.

Найдём годовую производительность по изобутилену с двух реакторов по предложенной нами схеме, учитывая, что установка находится в рабочем режиме 345 дней в году (20 дней занимает капитальный ремонт)

$$G_{\text{изоб./год}} = (G_{\text{изоб./час}} \cdot 24 \text{ ч} \cdot 345) \cdot 2 \quad (21)$$

где $G_{\text{изоб./год}}$ – Количество изобутилена, произведенное за год

$G_{\text{изоб./час}}$ – Количество изобутилена, произведенное за час

$$G_{\text{изоб./год}} = (5074,8 \cdot 24 \text{ ч} \cdot 345) \cdot 2 = 84038688 \text{ кг} = 84038 \text{ тонн}$$

2.4 Материальный баланс реактора

Схема материальных потоков представлена на рисунке 16:

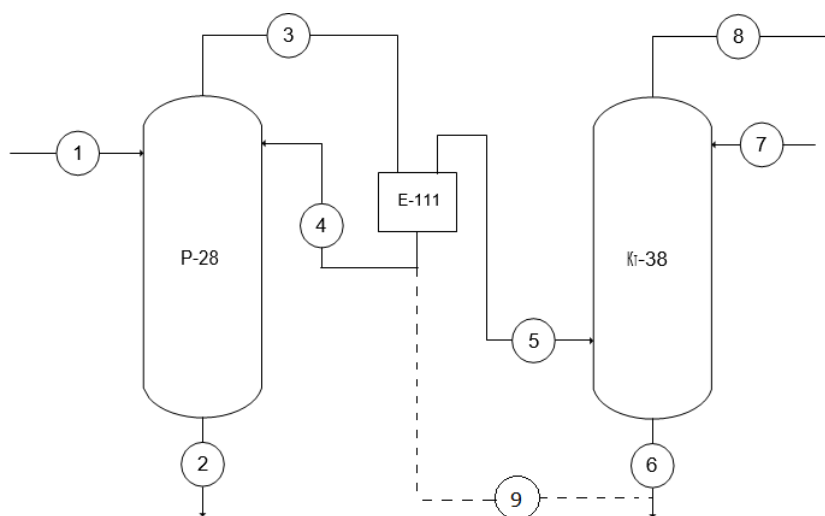


Рисунок 16 – Схема материальных потоков реактора

Рассчитаем поток № 1

По результатам расчета реактора, при температуре 85 градусов и загрузке в реактор слоя катализатора высотой 2 метра можно подать 8380,7 кг в час раствора ТМК и получить при этом 5074,8 кг изобутилена в час

Рассчитаем поток № 1

Подаем исходный раствор ТМК, содержащий 80.0% массовых ТМК и 20.0% массовых воды. Водный раствор ТМК такого состава получают на производстве чистого изобутилена в ООО «Тольяттикаучук».

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{G_{\text{раств.ТМК}} \cdot 80}{100} \quad (22)$$

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{8380,7 \cdot 80}{100} = 6704,56 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{раств. H}_2\text{O}} \cdot 20}{100} \quad (23)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8380,7 \cdot 20}{100} = 1676,14 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем поток № 2

В реакторе разлагается весь поступающий ТМК, при разложении 1 моля ТМК образуется 1 моль изобутилена и 1 моль воды. Найдём количество молей ТМК.

$$\frac{G_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}} \quad (24)$$

$$\frac{6704,56}{74.12} = 90,455 \text{ кмоль}$$

Определим массу воды, которая выделилась при разложении ТМК

$$m_{H_2O} = 90,455 \cdot 18 = 1628,19 \text{ кг/ч}$$

Чтобы найти количество воды, прибавим к разложившейся воде количество воды в исходном потоке.

$$G_{H_2O} = 1676 + 1628,19 = 3304 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем поток № 3

Поток содержит все количество изобутилена, который разложился при разложении ТМК, а также механически выносимые пары ТМК и воды.

Количество изобутилена рассчитаем следующим образом:

$$G_{C_4H_8} = F_{ТМК} \cdot M.M._{(C_4H_8)} \quad (25)$$

$$G_{C_4H_8} = 90,455 \cdot 56,106 = 5075,1 \text{ кг/ч}$$

В составе оставшихся паров содержится 70 % массовых ТМК и 30 % массовых воды. (Технологические показатели производства). Количество паров в нашем случае составит 10 процентов от массы водного потока ТМК.

Поскольку поток исходного раствора ТМК равен 8380,7 кг/ч., то в парах ТМК и воды составит следующее количество:

$$G_{(P.ТМК) \text{ в парах}} = \frac{8380,7 \cdot 10}{100} = 838,1 \text{ кг/ч}$$

$$G_{ТМК} = \frac{838,1 \cdot 70}{100} = 586,7 \text{ кг/ч}$$

$$G_{H_2O} = \frac{838,1 \cdot 30}{100} = 251,4 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем поток № 4

Поток 4 это рецикл, поэтому содержит все компоненты предыдущего потока, кроме изобутилена, ушедшего на отмывку

$$G_{\text{ТМК}} = 586,7 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 251,4 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем поток № 5

Поток 5 содержит все количество изобутилена, то есть 5075,1 кг/ч., а содержание ТМК составляет 1,5 % масс.

Найдем содержание ТМК:

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{5075 \cdot 1,5}{98,5} = 77,3 \text{ кг/ч}$$

Найдем содержание изобутилена:

$$G_{\text{C}_4\text{H}_8} = 5075,1 - 77,3 = 4997,8 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем поток № 6

6 поток содержит воду, поданную на отмывку изобутилена, а также триметилкарбинол, идущий на рецикл.

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 3000 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{ТМК}} = 77,3 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем поток № 7

7 поток - это чистая вода, подаваемая для отмывки изобутилена.

По технологическим данным подается 3000 кг. воды в час.

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 3000 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем поток № 8

8 поток составляет только изобутилен, который выходит из верхней части колонны Кт-38 и отправляется на компрессор.

$$G_{C_4H_8} = 4997,8 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем поток № 9

Поток 9 это триметилкарбинол, который остался после отмывки изобутилена. Он возвращается в рецикл.

$$G_{ТМК} = 77,3 \text{ кг/ч}$$

Данные по материальным потокам представлены в таблице 3.

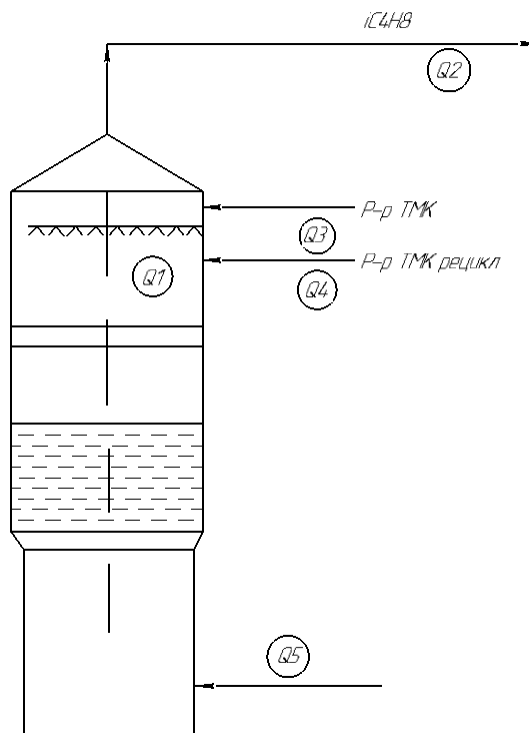
Таблица 3 – Таблица материальных потоков

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.
Изобутилен	-	-	-	-	5075,1	85,83	-	-	4997,8	98,48
Вода	1676,14	20	3304	100	251,4	4,25	251,4	30	-	-
ТМК	6704,56	80	-	-	586,7	9,92	586,7	70	77,3	1,52
Итого	8380,7	100	3304	100	5913,2	100,0	838,1	100	5075,1	100,0
Соединения	Поток 6		Поток 7		Поток 8		Поток 9		-	-
	Кг/ч	%мас.	Кг/ч	%мас.	Кг/ч	%мас.	Кг/ч	%мас.	-	-
Изобутилен	-	-	-	-	4997,8	100	-	-	-	-
Вода	3000	97,49	3000	100	-	-	-	-	-	-
ТМК	77,3	2,51	-	-	-	-	77,3	100	-	-
Итого	3077,3	100	3000	100	4997,8	100,0	77,3	100	-	-

Расчёт материальных потоков реактора позволил детально рассмотреть, какие продукты и в каком количестве участвуют в процессе синтеза изобутилена по предложенной схеме, какие продукты выводятся из реакции, а какие участвуют, а также сколько килограмм продукта в час расходуется на каждую из стадий.

2.5 Тепловой баланс реактора

Тепловые потоки изображены на рисунке 17:



Q_1 -Кол- во тепла, идущего на реакцию дегидратации ТМК; Q_2 -Кол-во тепла, уходящего из реактора; Q_3 -Кол-во тепла, приходящего в реактор с азеотропом ТМК; Q_4 -Кол-во тепла, приходящего в реактор с рециклом; Q_5 -Кол-во тепла, приходящего в реактор с водой

Рисунок 17 – Схема тепловых потоков

По правилу теплового баланса, тепло входящих потоков и тепло, выделяемое в ходе реакции дегидратации должна быть равна теплу выходящих потоков.

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (26)$$

Расчёт потока Q_1 (Количество тепла, поглощаемое на реакцию дегидратации ТМК)

$$Q_1 = 90,45 \text{ моль} \cdot 10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot 4,186 \frac{\text{кДж}}{\text{ккал}} = 3769283,7 \text{ кДж}$$

$$Q_1 = F_{\text{ТМК}} \cdot \Delta H_{\text{р-ции}} \quad (27)$$

Расчёт потока Q_3 (Количество тепла, приходящего в реактор с азеотропом ТМК)

$$Q_3 = 8380,7 \cdot \left(\frac{80}{100}\right) \cdot 0,5520 \cdot 4,186 \cdot 60 + 8380,7 \cdot \left(\frac{20}{100}\right) \cdot 4,230 \cdot 60 = 1354926 \text{ кДж}$$

$$Q_3 = G_{\text{р-р(ТМК)}} \cdot \left(\frac{80}{100}\right) \cdot C_{\text{р(ТМК)}} \cdot t + G_{\text{р-р(ТМК)}} \cdot \left(\frac{20}{100}\right) \cdot C_{\text{р(Н2О)}} \cdot t \quad (28)$$

Расчёт потока Q_4 (Количество тепла, приходящего в реактор с рециклом раствора ТМК)

$$Q_4 = 8380,7 \cdot \left(\frac{80}{100}\right) \cdot 0,5505 \cdot 4,186 \cdot 40 + 8380,7 \cdot \left(\frac{20}{100}\right) \cdot 4,186 \cdot 40 = 898650 \text{ кДж}$$

$$Q_4 = G_{\text{р-р(ТМК)}} \cdot C_{\text{р(ТМК)}} \cdot t + G_{\text{р-р(Н2О)}} \cdot 4,186 \cdot t \quad (29)$$

Расчёт потока Q_2 (Количество тепла, уходящего из реактора вместе с изобутиленом)

$$Q_2 = 5075,1 \cdot (0,303 \cdot 4,186) + 586,7 \cdot (112,79 \cdot 4,186) + 251,4 \cdot 2308,9 + 586,7 \cdot (0,315 \cdot 4,186) \cdot 60 + 251,4 \cdot 1,929 \cdot 60 = 940105 \text{ кДж}$$

$$Q_2 = G_{\text{изоб.}} \cdot C_{\text{р(изоб)}} + G_{\text{ТМК}} \cdot \Gamma_{\text{(ТМК)}} + G_{\text{Н2О}} \cdot r_{\text{(Н2О)}} + G_{\text{ТМК}} \cdot C_{\text{р(ТМК)}} \cdot t + G_{\text{Н2О}} \cdot C_{\text{р(Н2О)}} \quad (30)$$

Расчёт потока Q_5 (Количество тепла, приходящего в реактор с поступающей водой для очистки)

$$Q_5 = 3769283,7 + 940105 - 1354926 - 898650 = 2455812,7 \text{ кДж}$$

$$Q_5 = Q_1 + Q_2 - Q_3 - Q_4 \quad (31)$$

Данные о потоках теплового баланса указаны в таблице 4:

Таблица 4 – Тепловой баланс реактора

Расход		Приход		
Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅
3769283,7 кДж	940105 кДж	1354926 кДж	898650 кДж	2455812,7 кДж
Сумма		Сумма		
4709388 кДж		4709388 кДж		

Вывод: Изучена технологическая схема получения чистого изобутилена дегидратации ТМК, действующая в ООО «Тольяттикаучук». Проведена оптимизация работы реакторного блока процесса дегидратации ТМК в аппарате реакционно-ректификационного типа, заключающаяся в проведении процесса дегидратации ТМК в слое катализатора, полностью погруженном в жидкую фазу реакционной массы, а также в установке над слоем катализатора двух ситчатых тарелок.

После проведения всех необходимых расчётов по предложенной схеме был сделан вывод, что при предлагаемой работе реактора можно получить 84000 чистого изобутилена в год, что превышает текущую производительность чуть больше, чем в два раза.

Заключение

- Проведен анализ существующих процессов получения чистого изобутилена на основе научно-технической и патентной литературы, технологических схем и закономерностей процессов получения. Были выделены недостатки и преимущества каждого процесса. Тщательно изучен механизм реакции, рассматриваемой нами схемы, рассмотрены все его стадии, используемый катализатор и условия для благоприятного протекания реакции. Изучены общие сведения об изобутилене, сфере его применения, а также его химические свойства.

- Был изучен технологический процесс и работа реактора дегидратации триметилкарбинола, действующий в цеху БК-4 предприятия ООО «Тольяттикаучук», а также была предложена возможность модернизации существующей схемы с целью увеличения производительности и снижения энергозатрат на процесс.

- Обосновано изменение схемы работы дегидрататора триметилкарбинола путём перевода реакционной зоны полностью в жидкую фазу, а также монтаж двух ситчатых тарелок над слоем катализатора для конденсации паров триметилкарбинола и воды. Приведены необходимые расчёты, по данным которых удалось выяснить, что при предлагаемых условиях работы реактора при температуре 85°C существует возможность получить 84039,6 тонн изобутилена в год, что значительно превышает текущую производительность производства (53000 тонн изобутилена в год). Так же были проведены расчёты для температур 80 °C и 90 °C.

- Произведен расчёт материального и теплового балансов реактора Р-28 при температуре процесса 85°C, для того чтобы проверить соответствие трубопроводов и насосов основного и вспомогательного оборудования была составлена таблица материальных потоков, а также с помощью таблицы тепловых потоков рассчитано количество тепла, которое необходимо подать в реактор.

Список используемых источников

1. Байгузин Ф.А., Бурмистров Д.А., Раков А.В., Ирдинкин С.А. // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 4. С 5-12.
2. Бурмистров Д.А., Байгузин Ф.А., Раков А.В., Ирдинкин С.А., Клинов А.В., Фарахов М.И. // Вестник Казанского технологич. Ун-та. 2015. № 4. С. 105-109.
3. Винник М.И., Образцов П.А. Изучение кинетики реакции дегидратации трет-бутанола импульсным газохроматическим методом. «Кинетика и катализ», 1978, том XIX, вып. 1, с. 239-243
4. 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.
5. Капустин П.П., Елизаров Д.В., Кузьмин В.З., Дьяконов С.Г. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. Иваново. 1997. С. 94-99.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – 7-е изд. – М.: Госхимиздат, 1961. – 830 с.
7. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. 10-е изд., стереотип. доработ., перепеч. С изд. 1973 г. М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. 753 с.
8. Кирпичников П.А. Лиакумович А.Г., Победимский Д. Г., Попова Л. М. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. Л.: Химия 1981. 264 с.
9. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1981. 224 с.
10. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация/ В.Б. Коган. – М.: Химия, 1971.

11. Кузьмин В.З., Каюмов И.А., Сафарова И.И., Сафин Д.Х., Шепелин В.А. // Катализ в промышленности. 2013. № 2. С. 22-27.
12. Кунин Д., Левеншиль О. Промышленное псевдосжижение / Пер. с англ. под ред. М.Г. Слинько и Г.С. Яблонского. М.: Химия, 1976. 448 с.
13. Мухленов И.П., Добкина, Е.И., Дерюжкина, В.И. и др. Технология катализаторов/ И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина и др. – 2-е изд. – М. – Л.: Химия, 1979.
14. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии/ К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л. : Химия, 1987.
15. Перри, Дж. Справочник инженера-химика/ Дж. Перри. – М.
16. Петровский Ю.В., Фастовский, В.Г. Современные эффективные теплообменники/ Ю.В. Петровский, В.Г. Фастовский. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 256 с
17. Плановский А.Н., Рамм, В.М., Каган, С.З. Процессы и аппараты химической технологии / А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. – 2-е изд., допол. и перераб. – М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962. – 844 с.
18. Романков П.Г., Фролов, В.Ф., Флисюк, О.М., Курочкина М.И. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии/ П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, О.М. Флисюк, М.И. Курочкина. – СПб. : Химия, 1993. – 496 с.
19. Руденко А.П., Эсам Эззо. Ускорение реакции дегидратации триметилкарбинола на окиси алюминия при понижении давления. «Кинетика и катализ», 1970, том XI, вып. 4, с. 1064-1067.
20. Сангалов Ю.А., Минксер К. С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001. 384 с.
21. 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

22. Стадницкий Г.В., Родионова, А.И. Экология/ Г.В. Стадницкий., А.И. Родионова. – М.: Высшая школа, 1988. – 272 с.

23. Туболкин А.Ф., Тумаркина, Е.С., Румянцева, Е.С. и др. Расчеты химико-технологических процессов/ А.Ф. Туболкин, Е.С. Тумаркина, Е.С. Румянцева и др. – 2-е изд. – Л. : Химия, 1982.

Химия, 1969.

24. Чаплин Д.Н., Бубнова И.А., Пилипенко И.Б., Киселева Н.Н. Промышленные методы выделения изобутилена. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 57 с.

25. Чаплиц Д.Н., Самохвалова К.Д., Тюрязев И.Я. Кинетика дегидратации трет-бутилового спирта на ионообменной смоле КУ-1. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1965, №6, с. 14-18.

26. Электронный ресурс «Общие сведения об изобутилене» [Электронный ресурс] URL: [Wikipedia.org/wiki/изобутилен](https://ru.wikipedia.org/wiki/Изобутилен) (Дата обращения:10.04.2021)

27. Электронный ресурс «Схема выделения изобутилена на ионообменных смолах» [Электронный ресурс] URL: chem21.info/15355338/ (Дата обращения:12.04.2021)

28. Abraham O. C.; Prescott, G. F. Hydrocarbon Process 1992, February 51-54.

29. Gates B.C., Rodriguez Willam. General and Specific Acid Catalysis in Sulfonic Acid Resin. "Journal of Catalysis", 1973, Volume 31, Number 1, s. 27-31.

30. Smith L. A.; Huddleston, M. N. Hydrocarbon Process 1982, March 121-123.

31. Thorton R., Gates B.C. Catalysis by Matrix-Bound Sulfonic Acid Groups: Olefin and Parafin Formation from Butyl Alcohols. "Journal of Catalysis", 1974, Volume 32, Number 8, s. 275-287\

32. Vafai K. // Journal of Energy Resources Technology. 1986. V. 108. P. 131-139.

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