

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 Разработка способа получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта

Обучающийся

И.С. Зотов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

(ученая степень, ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022

Аннотация

Тема бакалаврской работы: «Разработка способа получения концентрированного раствора трет-бутилового спирта»

Цель работы состоит в поиске нового способа получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта, путем улучшения работы гидрататора. Вычисление расчёта базового материального баланса, предлагаемого баланса, теплового баланса гидрататора, используемого на производстве ООО «Тольяттикаучук».

Поставленная в работе цель включает решение следующих задач:

- осуществить анализ известных методов синтеза трет-бутилового спирта в технической литературе;
- исследовать синтез трет-бутилового спирта на предприятии ООО«Тольяттикаучук»;
- провести математический расчёт реакции гидратации изобутилена по введенной технологической схеме.

По итогу, в ходе выполненных расчётов было показано, что при помощи нововведений в работе гидрататора, возможно увеличение выхода более концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта.

Бакалаврская работа изложена на 57 страницах, включает в себя 6 рисунков, 5 таблиц и 30 источников используемой литературы.

Abstract

The topic of the final qualification work IS «Development of a method for obtaining a concentrated solution of tert-butyl spirit».

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

The goal set in the work includes the solution of the following tasks:

- to analyze the existing processes of obtaining tert-butyl alcohol in the scientific literature;
- to study the technological process of tert-butyl alcohol at the production of LLC «Tolyattikauchuk»;
- to calculate the isobutylene hydration process according to the proposed technological scheme.

Thus, based on the results of the calculations, the advantage of the proposed reactor for increasing the yield of tert-butyl alcohol is shown. IT implies an increase in more concentrated isobutylene.

The thesis consists of 57 pages, includes 6 figures, 5 tables and 30 sources of the literature used.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Теоретические основы процесса гидратации изобутилена	7
1.2 Характеристика трет-бутилового спирта	8
1.3 Гидратация изобутилена	9
1.4 Промышленный процесс гидратации изобутилена с получением концентрированного раствора ТМК	13
2 Технологическая часть	15
2.1 Описание технологической схемы процесса гидратации в ООО «Тольяттикаучук»	15
2.2 Описание технологической схемы	15
2.3 Изменение технологической схемы работы гидрататора Р5/2	18
2.4 Факторы, влияющие на эффективность работы и качество продукции	19
3. Расчетная часть.....	22
3.1 Базовый материальный баланс	22
3.2 Расчет гидрататора.....	33
3.3 Тепловой расчет гидрататора	37
3.4 Расчет конструктивных размеров.....	40
3.5 Предлагаемый материальный баланс	45
Заключение	54
Список используемых источников.....	55

Введение

Актуальность темы выпускной квалификационной работы заключается в том, что в настоящее время высококонцентрированный изобутилен считается ключевым исходным веществом в синтезе таких продуктов как: изопрен, бутилкаучук, синтетических смол. Ключевой задачей в основном является изготовление каучуков. Производство изобутилена состоит из нескольких стадий:

- на первой стадии происходит процесс гидратации изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ), в результате чего образуется низкоконцентрированный водный раствор триметилкарбинола (ТМК),
- на второй стадии происходит процесс концентрирования низкоконцентрированного водного раствора третбутилового спирта,
- финальной стадией является процесс дегидратации концентрированного триметилкарбинола.

Не так давно компания ООО «Тольяттикаучук» произвела частичную модернизацию производства синтеза бутилкаучука. В результате чего смогла добиться роста выхода продукта, что составляет порядка 75 тысяч тонн в год. Однако стоит учесть, что реакционный узел по изготовлению изобутилена остался без изменений. Это является экономической проблемой компании, поскольку в связи с низким выходом продукта – создается необходимость в приобретении дополнительного количества исходного изобутилена у сторонних компаний.

Цель работы и исследования заключается в предложении модернизации гидрататора триметилкарбинола.

Поставленная в работе цель включает решение следующих задач:

- исследовать технологический процесс получения, концентрированного трет-бутилового спирта на производстве ООО«Тольяттикаучук»;

– произвести материальные и тепловые расчёты процесса гидратации изобутилена по действующей технологической схеме.

Объектом исследования бакалаврской работы является реакторный блок гидратации изобутилена до трет-бутилового спирта.

Методы проведения исследования. Изучение и анализ литературных данных. В ходе данной работы был произведён расчёт базового и предложенного материального баланса предложенной и действующей работе гидрататора, чтобы показать эффективность после улучшения.

Предложен обновленный способ работы, за счет переноса границы раздела фаз, а также снижения уровня воды в нижней части гидрататора. Суть данной доработки состоит в том, что через нижние слои катализатора будет проходить больше ИИФ фракции. Также при помощи данного изменения можно добиться увеличения скорости протекания процесса. Вследствие чего возрастет выход количества первичного низко концентрированного триметилкарбинола. А также эти изменения смогут затронуть выход чистого более концентрированного изобутилена.

1 Теоретическая часть

1.1 Теоретические основы процесса гидратации изобутилена

Процесс реакции синтеза триметилкарбинола происходит следующим образом, указанным в уравнении 1:



Также реакция может происходить в несколько стадий, указанных в уравнении 2 и 3:



Процесс является экзотермическим, сопровождается выделением тепловой энергии 12000 ккал/кмоль. Реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении.

Процесс происходит в реакторе противоточного типа. Температурный диапазон процесса гидратации составляет 90°C. Рабочее давление 1,8 Мпа.

Стоит заметить, что противоточный принцип позволяет добиться значительной скорости процесса, по всем слоям катализатора.

В данном процессе используется сульфокатионитный катализатор КУ-2-23 ФПП. Что позволяет добиться хорошей степени конверсии изобутилена, которая составляет 85% и выше.

В качестве исходного сырья синтеза изобутилена используется два типа фракции. Каждая из них будет рассмотрена ниже:

В случае использования ИИФ (изобутан-изобутиленовой) фракции, возникает образование побочных продуктов - димеры.

В случае использования БИФ (бутилен-изобутиленовой) фракции, помимо димеров, также образуются продукты синтеза бутиленов.

Реакцию гидратации триметилкарбинола проводят при высоком давлении 17,5-20Мпа, а также при температурном диапазоне, который составляет 85-90°C. Синтез сопровождается с применением сульфокатионитных катализаторов. Уравнения, описывающие процесс, показаны вначале пункта.

С целью реализации реакций гидратации/дегидратации применяются катиониты КУ-23П, КУ-2П. Катализаторы представляют собой гранулы.

На большинстве производств синтез проводится с помощью автоматического режима, хотя в редких случаях процесс осуществляется в механическом режиме. К таким случаям прибегают во время проведения ремонтных работ агрегата.

1.2 Характеристика трет-бутилового спирта

Для получения ТМК применяется формованный ионитный катализатор. Источником непосредственно ТМК являются изобутан-изобутиленовая фракция или бутилен-изобутиленовая фракция. Триметилкарбинол является важным сырьем в процессах получения изобутилена, изопрена.

- химическая формула - $C_4H_{10}O$;
- молекулярная масса - 74,1224.

Агрегатное состояние ТМК при нормальных условиях - жидкое. Цвета не имеет. ТМК кипит при 82,2°C при атмосферном давлении. Плотность триметилкарбинола 594кг/м³. ТМК горюч, температура самовоспламенения 480°C. В воде растворим, создает азеотропные смеси. По токсическому воздействию на организм человека триметилкарбинол относится к опасным веществам.

1.3 Гидратация изобутилена

Процесс синтеза изобутилена состоит из двух стадий:

В ходе первой реакции происходит процесс гидратации изобутилена до получения триметилкарбинола. Реакция показана на рисунке 1.

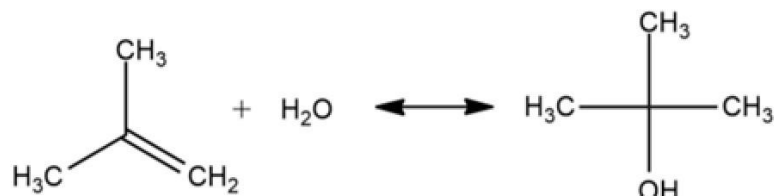


Рисунок 1 – Гидратация изобутилена

Вторая стадия заключается в процессе дегидратации синтезируемого ТМК до изобутилена более высокой концентрации. Реакция показана на рисунке 2 [2].

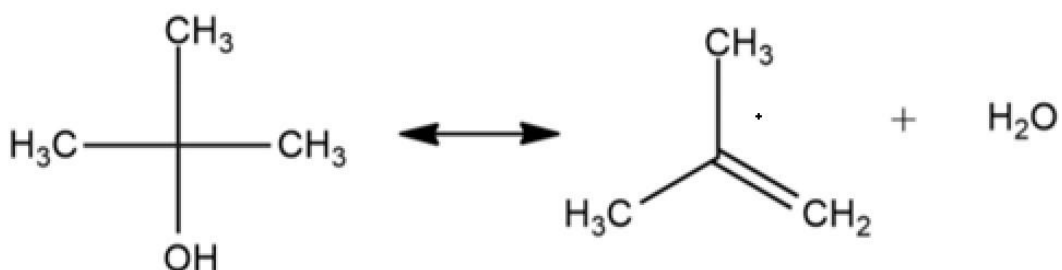


Рисунок 2 – Реакция дегидратации триметилкарбинола

Чтобы исключить побочные реакции, процесс необходимо проводить в присутствии сульфокатионитных катализаторов. Широкое применение в данной области нашли сульфокатиониты. На данный момент наиболее использованными катализаторами принято считать КУ-2-23 ФПП. Данный тип катализатора выглядит в форме гранул. Причины использования конкретно этого типа катализаторов - стойкость к значительному уровню гидравлического сопротивления. Вследствие чего, это способствует

длительному сроку эксплуатации, а также увеличению стойкости к износу. Катализатор КУ-2-23 ФПП часто применяют в реакторах колончатого вида [11].

С целью более эффективного процесса реакции, большое количество производств перешла на процесс параллельной работы двух гидрататоров.

Синтез происходит по принципу противотока. В котором фракцию и воду подают противоточно. Температурный диапазон реакции находится в промежутке от 80 до 95 °С. Рабочее давление составляет 17,5–20,0 кгс/см².

В некоторых случаях исходную фракцию необходимо промыть проточной водой. Данный процесс необходим для выхода более чистого продукта без примесей. Реакция происходит в отмывочной колонне, после чего исходное сырье направляется в гидрататор, а использованная вода направляется на очистку [11].

Углеводородная фракция поступает в гидрататор Р5/2 в нижнюю часть. В гидрататоре используется несколько слоев катализатора. В ходе взаимодействия фракции с катализатором происходит образования ТМК. В верхнюю часть реактора подается вода.

С верха гидрататора происходит вывод изобутановой фракции с низким количеством изобутилена, затем фракцию необходимо остудить в теплообменнике, после чего жидкость стекает в специальную ёмкости. Затем, чтобы избавиться от примесей и побочных продуктов, полученную жидкость загружают в ректификационную колонну. В ходе процесса происходит разделение жидкости от димеров, и ТМК.

Рабочее давление в реакторе составляет 4-5 кгс/см², температурный диапазон составляет 65-110⁰С. Данные продукты необходимо направить в отмывочную колонну. Отделенный изобутан направляют на склад для дальнейшего использования. [21].

Полученный в нижней части колонны раствор ТМК направляют на процесс разделения спирта от воды. Также после процесса отмывания димеры скапливаются в верхней части колонны, после чего переходят в отстойник.

После отстойника, продукт отправляется в складское хранилище. В результате реакции также образуются побочные газообразные продукты, которые в дальнейшем сжигают, и выпускают в атмосферу [12].

В нижней части гидрататора содержится низко-концентрированный триметилкарбинол. Чтобы повысить концентрацию триметилкарбинола, его необходимо отогнать в отпарную колонну. Рабочее давление куба колонны составляет 0,1–0,66 кгс/см², а температурный диапазон находится в промежутке 100–120°С. В ходе реакции образуются легкие углеводороды, которые выводят из верхней части колонны.

В верхней части колонны находятся пары азеотропа ТМК-С₄. Пары конденсируются, а после продукты подают в колонну в качестве флегмы. Образующиеся газообразные вещества сжигают и выводят в атмосферу. После чего продукты, находящиеся в кубе, направляют в дегидрататоры. В этих реакторах происходит процесс разложения триметилкарбинола на более концентрированный изобутилен и воду. Образующуюся воду в кубе направляют в колонну отпарки. Образующийся в верхней части изобутилен подают в конденсатор, чтобы сконденсировать побочные компоненты, такие как триметилкарбинол, а после направляют в отстойник. После того как жидкость отстоялась, необходимо отделить полученный изобутилен от остальной жидкости. Изобутилен собирают в сборник и направляют на питание в дегидрататор [14].

Газообразный изобутилен проходит очистку от примесей ТМК. Затем подают в сепаратор от воды, а после направляют в компрессорную установку.

Прошедший компрессорную установку изобутилен, необходимо отделить от примесей. Для этого его направляют в ректификационную колонну. Полученный продукт отправляют в сушильную колонну. И после данной процедуры, готовый изобутилен направляется в хранилище.

Чтобы очистить циркуляционную воду от примесей серной кислоты, необходимо пропустить ее через фильтры, снабженные ионообменной смолой. Затем смолу необходимо взрыхлить, отмыть, и произвести активацию

паровым конденсатом. Со временем необходимо производить регенерацию фильтров. Процесс происходит в присутствии натриевой щелочи [23].

В дальнейшем, смесь из щелочи и промывной воды стекает в резервуар для дальнейшего использования. В процессе используют циркуляционную воду, которую в дальнейшем будут использовать снова [12].

Способ параллельной работы агрегатов используется в большом количестве государств. В роли катализатора выступали гетерогенные системы. Также они могли быть наполнителями колонны [13].

Со временем, на рынке появились установки каталитического крекинга. В установках данного типа применяются цеолитные катализаторы. Данный тип катализаторов имеет хорошую способность к изомеризации. После чего, большое количество производств смогли выводить фракции C₄. Бутадиен-1,3, не образуется в результате крекинга, поэтому предприятия начали использовать изобутилен. Его используют как исходный компонент в синтезе присадок. Чаще всего к топливным. Оставшуюся часть фракции используют в других отраслях.

Первоначально, необходимо получить МТБЭ, затем смесь разделяют в экстракционной колонне. В результате получают два компонента: н-бутилены и изобутан. Каждый из них применяется по-разному. Изобутан направляется на установку дегидрирования до изобутилена. н-бутилен изомеризируют, с целью получения МТБЭ, который в дальнейшем будет снова использоваться в данной установке [2].

При помощи данного агрегата, огромное количество заводов и фабрик смогли производить таким способом изобутилен. Непосредственно таким образом, производство редкого компонента получило известность. Более того данный тип синтеза можно отнести к безопасному, поскольку на всех этапах происходит переработка углеводородных фракций.

На данный момент, на территории РФ функционируют три производственных установки. Принцип работы заключается в отборе изобутилена из очищенной фракции от вторичных продуктов синтеза [25].

После открытия представленного способа, многие ученые-химики разработали способ увеличения степени извлечения до 99,5% из фракции ИИФ. Прогрессом к модернизации производства стало – изменение формы катализатора.

Со временем форма стала кольцевая. Чтобы прийти к таким изменениям, необходимо было изменить активную поверхность катализатора более чем в два раза. Также повышение уровня сульфо-группы способствовало увеличению скорости реакции [10].

1.4 Промышленный процесс гидратации изобутилена с получением концентрированного раствора ТМК

Наиболее известными методами синтеза изобутилена в промышленной индустрии принято считать следующие процессы: гидратации изобутилена, выделении концентрированного раствора ТМК, который после пройдет процесс разделения на изобутилен и воду. «Вышеописанные процессы протекают в присутствии сульфокатионитных катализаторах» [19], [20].

«На сегодняшний день в РФ концентрированный водный раствор трет-бутилового спирта изготавливают в следующих компаниях: ООО «Тольяттикаучук», ОАО «Нижекамскнефтехим». Последний отличился тем, что там используются макропористые катализаторы № [25].

Чтобы синтезировать изобутилена высокой концентрации на производстве ОАО «Нижекамскнефтехим» применяют, БИФ фракцию. Процесс происходит в противоточных реакторах. [20]. В качестве исходных компонентов чаще всего применяется ИИФ фракция, поскольку в ней образуется значительно меньшее количество побочных реакции. Они возникают при использовании БИФ фракции.

Так как в ней содержатся бутены, бутадиены. Данные компоненты могут образовать димеры, а также спирты [26].

При выборе представленного типа синтеза, необходимо внедрение дополнительного агрегата - ректификационная колонна. В ходе данной работы, исходную изобутан-изобутиленовую фракцию подают в проточный реактор. Внутри реактора располагаются несколько слоёв катализатора. В этот момент происходит взаимодействие изобутилена с водой. На выходе получаем готовый продукт – трет-бутиловый спирт.

Вывод по первой главе: таким образом, были рассмотрены теоретические основы процессы гидратации изобутилена, характеристика трет-бутилового спирта, реакция гидратации изобутилена, а также проанализирован промышленный процесс гидратации изобутилена с получением концентрированного раствора ТМК.

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы процесса гидратации в ООО «Тольяттикаучук»

Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 3.

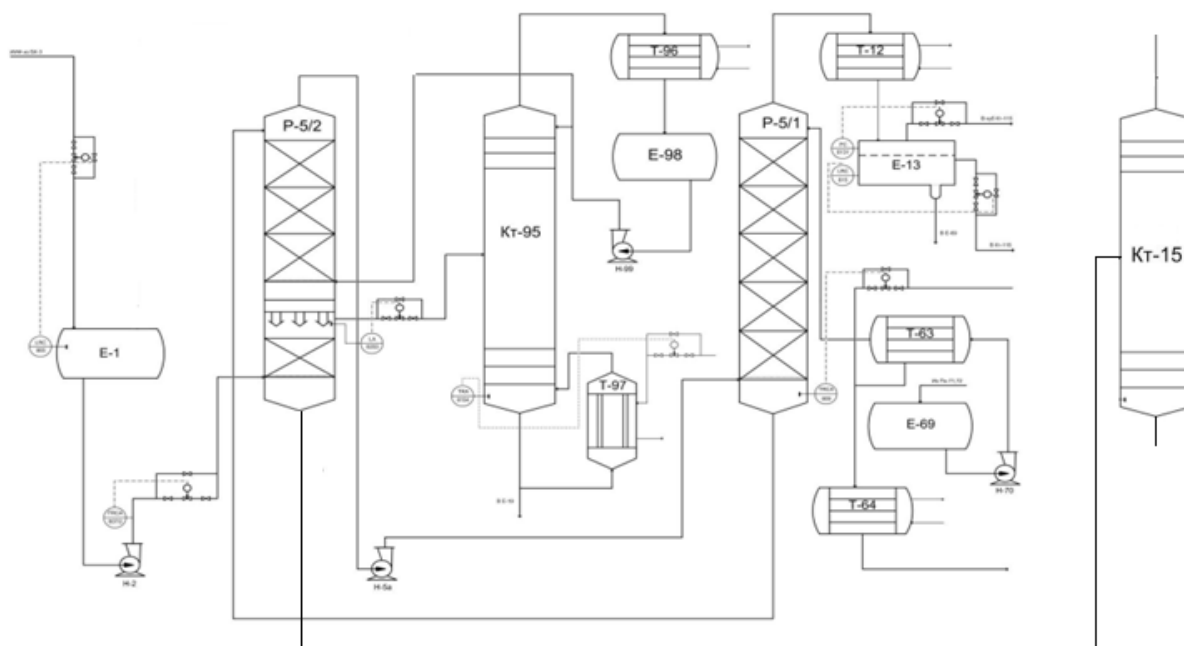


Рисунок 3 - Технологическая схема реакционного блока процесса гидратации в ООО Тольяттикаучук.

2.2 Описание технологической схемы

«Изобутан-изобутиленовая фракция из цеха БК-3 поступает в сборник E-1. Уровень в сборнике E-1 поддерживается регулятором поз. 805, клапан которого установлен на подаче сырья в сборник E-1.

Сырье из емкости E-1 насосом N-2 подается в нижнюю часть гидрататора P-5/2. Расход сырья автоматически поддерживается регулятором поз.807/2, клапан которого установлен на линии нагнетания насоса N-2» [4].

«Под «глухой» тарелкой выделяется углеводородная фракция, содержащая ТМК и небольшое количество воды. Из реактора углеводородный слой по уровню раздела фаз через регулятор расхода поз.8203 выводится в колонну Кт-95 на разделение с получением верхом колонны изобутан-изобутиленовой фракции и кубом концентрированного раствора ТМК» [4].

«Колонна Кт-95 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство кипятильника Т-97. Температура в кубе колонны поддерживается регулятором поз. 8154, клапан которого установлен на линии подачи пара в кипятильник Т-97. Пары углеводородов, отогнанные верхом колонны Кт-95, конденсируются в межтрубном пространстве дефлегматора Т-96 за счет циркуляции в трубном пространстве оборотной воды» [4].

«Дистиллят из конденсатора Т-96 самотеком поступает в емкость Е-98, откуда насосом Н-99 в постоянном количестве подается в качестве флегмы в Кт-95, а избыток углеводородной фракции, смешиваясь с возвратной изобутиленовой фракцией из И-9, направляется в гидрататор Р-5/2 насосом Н-99 через распределительное устройство, установленное над «глухой» тарелкой» [4].

«Пройдя верхние слои катализатора, углеводородная фракция С4 выделяется из реакционной смеси и собирается в верхней части гидрататора Р-5/2, откуда насосом Н-5а подается в нижнюю часть гидрататора Р-5/1.

«Пройдя снизу-вверх все пять слоев катализатора, где происходит дореагирование изобутилена в ТМК и экстракция последнего (ТМК) водным потоком, поступающим сплошной фазой сверху вниз. Вода на стадии гидратации подается в верхнюю часть гидрататора Р5/1 через распределительное устройство из теплообменника Т-63» [4].

«Из нижней части гидрататора Р-5/1 водный раствор ТМК, самотеком подается в верхнюю часть гидрататора Р-5/2 через распределительное устройство. Из нижней части гидрататора Р-5/2 водный раствор ТМК направляется на ректификацию в колонну Кт-15» [4].

«Отработанная углеводородная фракция из верхней части гидрататора

Р-5/1 поступает в отстойник Е-13, предварительно пройдя теплообменник Т-12. Давление в отстойнике Е-13 поддерживается регулятором поз. 8131, клапан которого установлен на линии стравливания газовой фазы в куб ректификационной колонны КТ-115» [4].

«Уровень углеводородов в отстойнике Е-13 поддерживается регулятором поз. 815, клапан которого установлен на линии подачи углеводородов из отстойника Е-13 на питание колонны КТ-115 на одну из тарелок – 30, 38, 48.

Колонна КТ-115 предназначена для ректификации углеводородной фракции от ТМК и димеров.

Колонна КТ-115 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-116» [4].

«Пары углеводородов, отогнанные верхом колонны КТ-115 конденсируются в межтрубном пространстве конденсатора Т-119, за счет циркуляции в трубном пространстве оборотной воды.

Сконденсированные углеводороды из конденсатора Т-119 поступают в сборник Е-118, откуда насосом Н-117 в постоянном количестве подаются в качестве флегмы в колонну КТ-115, а избыток отводится в цех Д-1. Кубовый продукт колонны КТ-115 поступает в емкость Е-19.

Из нижней части гидрататора Р-5/2 водный раствор триметилкарбинола направляется на ректификацию в колонну КТ-15, предназначенной для получения азеотропа ТМК - вода. Температура в кубе гидрататора Р-5/2 поддерживается в пределах 80-95°С регулятором поз. 809, клапан которого установлен на безопасной линии теплообменника Т-63 от насоса Н-17 в холодильник Т-64» [4].

«Колонна КТ-15 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-16. Температура в кубе колонны КТ-15 поддерживается регулятором поз. 822 с коррекцией по расходу пара, клапан которого установлен на подаче пара в испаритель Т-16» [4].

«С верха колонны КТ-15 пары азеотропа ТМК–вода и углеводороды С4 поступают в конденсатор Т-18, в трубное пространство которого подается обратная вода. Конденсат из Т-18 самотеком поступает в сборник Е-19. Азеотроп ТМК из сборника Е-19 насосом Н-20 в постоянном количестве подается в качестве флегмы в 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» [4].

«Из куба колонны КТ-15 фузельная вода насосом Н-17 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.

Колонна КТ-21 предназначена для отгонки растворенных углеводородов из азеотропа ТМК» [4].

«Колонна КТ-21 обогревается паром через выносной испаритель Т-22. Температура в кубе колонны КТ-21 поддерживается регулятором поз. 828, клапан которого установлен на линии подачи пара в испаритель Т-22.

Пары азеотропа ТМК и углеводородной фракции отогнанные верхом колонны КТ-21 конденсируются в межтрубном пространстве конденсатора Т-23 за счет циркуляции в трубном пространстве обратной воды.

Конденсат из Т-23 самотеком поступает в отстойник 0-34. Азеотроп ТМК из отстойника 0-34 насосом Н-41 в постоянном количестве подается в качестве флегмы в колонну КТ-21. Газообразная фаза направляется на компрессор» [4].

2.3 Изменение технологической схемы работы гидрататора Р5/2

Предлагаемое изменение в конструкции гидрататора Р5/2 представлено на рисунке 4.

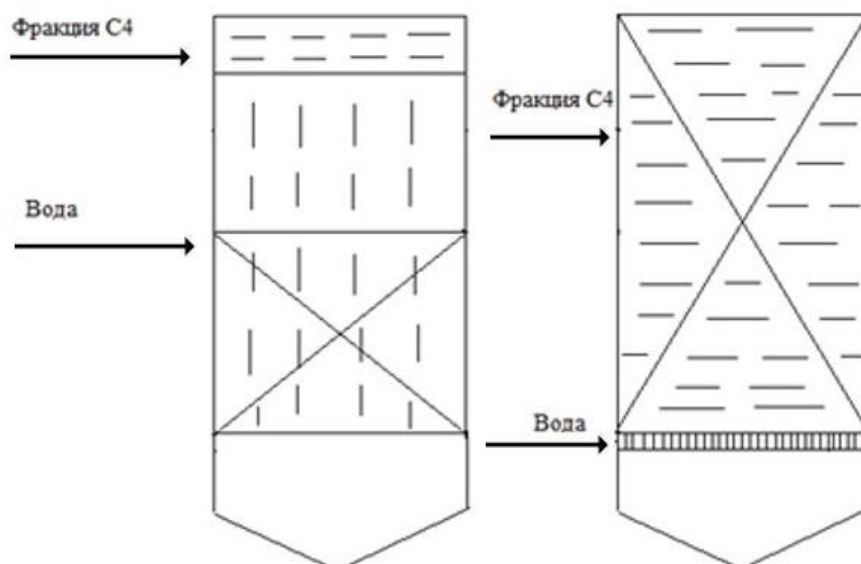


Рисунок 4 – Предлагаемое изменение в конструкции гидрататора P5/2

В данной разделе хотелось бы уделить внимание работе гидрататору P5/2. Конкретно, внести изменения подачи исходной реакционной массы и воды. Суть данной идеи заключается, в переносе границы раздела фаз. Чтобы увеличить выход более концентрированного целевого продукта, необходимо сделать следующие вещи:

- увеличить высоту слоя катализатора с 2 метров до 3 метров. Это позволит увеличить подачу исходной фракции в реактор, а также увеличить скорость протекаемой реакции;

- перенести границу раздела фаз. Необходимо добиться снижения уровня воды в катализаторе, чтобы больше исходной фракции проходило через катализатор. Тем самым обеспечив лучший выход ТМК.

2.4 Факторы, влияющие на эффективность работы и качество продукции

В момент работы процесса, заданы следующие характеристики, изображенные в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики технологического процесса

Характеристика	Предельные параметры
Давление в гидрататоре р5	17,5-20 кгс/см ²
Температура в гидрататоре р5	80 – 94 °С
Давление куба р5/1	1,76-1,99 мПа
Давление куба р5/2	17,6-19,9 мПа
Давление в колонне Кт-95	3,0-5,5 кгс/см ²
Конверсия изобутилена	не менее 85 %

Заданные характеристики существенно оказывают влияние на финальный выход продукции, и его качества. Продуктивность устанавливают благодаря проведенным тестам, которые показывают процентное содержание триметилкарбинола в готовом продукте в кубовом остатке. Ключевые параметры по исходному сырью были отображены в таблицу 2.

Таблица 2 – Аналитический контроль производства

Название	Анализируемый продукт	Допустимая мера
Бутилен-изобутиленовая фракция	Углеводородный состав	не нормируется
Изобутан-изобутиленовая фракция	Углеводородный состав	не нормируется
Изобутиленовая фракция из установки И-9	Углеводородный состав	не нормируется
Фракция от Н-2 в гидрататор Р-5	Углеводородный состав	не нормируется
Циркулирующая фузельная вода	% масс. ТМК	не нормируется
Раствор трет-бутилового спирта	% масс. ТМК	не нормируется
Проток изобутилена	Массовая доля изобутилена	не нормируется

Принципиальная схема потоков технологического процесса получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта изображена на рисунке 5.

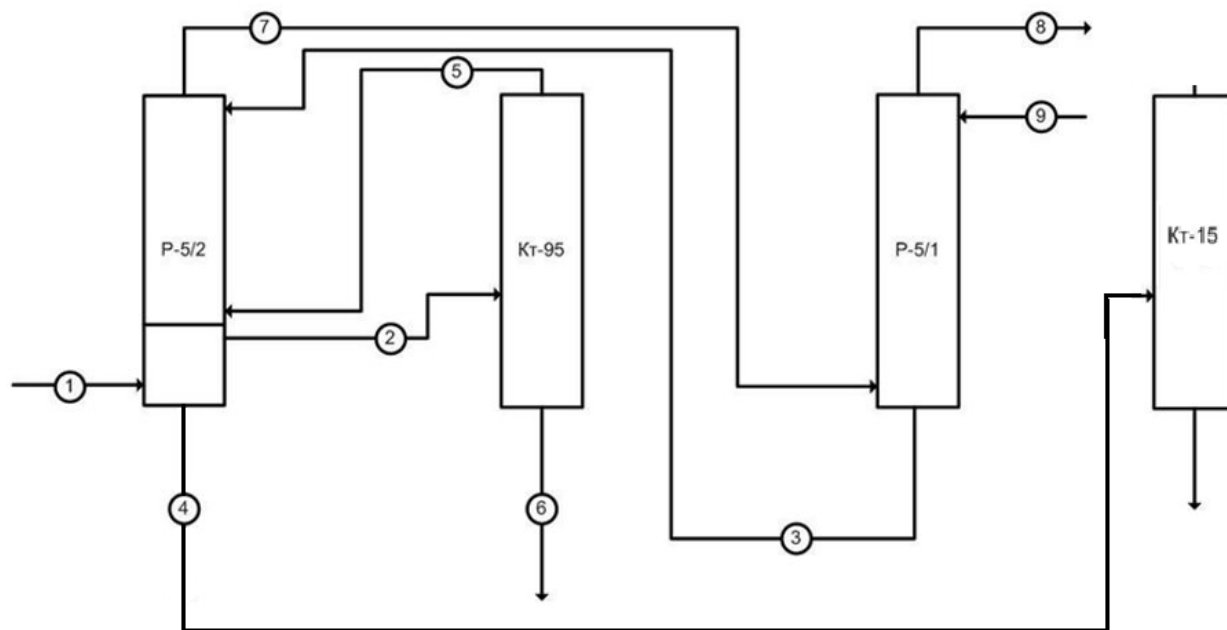


Рисунок 5 – Схема потоков технологического процесса получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта

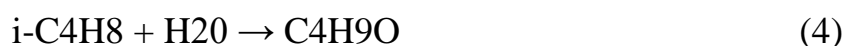
3. Расчетная часть

3.1 Базовый материальный баланс

Исходные данные:

«Производительность (ИИФ) фракции составляет 15000 кг/час. В данной фракции процентное содержание $i\text{-C}_4\text{H}_8$ составляет 40 %, масс. Так же в процесс поступает 136100 кг/час воды. Фракция C_4 в верхней части колонны КТ-95 содержит 31 %, масс изобутилена. Содержание изобутилена на выходе из гидрататора Р-5/2 составляет 10 %, масс. В водном потоке находятся изобутан 0,06 %, масс и изобутилен в количестве 0,04 %, масс» [7].

Уравнения реакций указаны в формулах 4 и 5:



«Находим массу изобутилена в исходной изобутан-изобутиленовой фракции по формуле 6:

$$m_{0\ i\text{-C}_4\text{H}_8} = \frac{m_{\text{ИИФ из БК-3}} \cdot C_{i\text{-C}_4\text{H}_8 \text{ из БК-3}}}{100\%} \quad (6)$$

Подставляя значение в формулу 6, получим:

$$m_{0\ i\text{-C}_4\text{H}_8} = \frac{m_{\text{ИИФ из БК-3}} \cdot C_{i\text{-C}_4\text{H}_8 \text{ из БК-3}}}{100\%} = \frac{15000 \text{ кг} \cdot 40\%}{100} = 6000 \text{ кг}$$

Находим массу изобутилена по формуле 7 в отработанной углеводородной фракции верха колонны КТ-95» [7]:

$$m_{0-C_4H_{10}} = m_{\text{ИИФ из БК-3}} - m_{0i-C_4H_8} \quad (7)$$

Поставляя значения в формулу 7, получим:

$$m_{0-C_4H_{10}} = m_{\text{ИИФ из БК-3}} - m_{0i-C_4H_8} = 15000 \text{ кг} - 6000 \text{ кг} = 9000 \text{ кг}$$

«Так как изобутан не используется, к тому же концентрация изобутилена из колонны КТ-95 составляет 31 %. Необходимо найти массу ИИФ фракции. Используем X в качестве 100 %. Масса изобутана составляет 69% от общего объема» [4]. Таким образом масса ИИФ определяется по формуле 8:

$$m_{\text{ост ИИФ}} = \frac{G \cdot 100\%}{69} \quad (8)$$

где G – загрузка равная 9000 кг.

Подставляя данные в формулу 8, получим

$$m_{\text{ост ИИФ}} = \frac{9000 \text{ кг} \cdot 100\%}{69} = 13043,5 \text{ кг}$$

«Из этого количества 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 (136100 кг/час. Масса изобутана найдем по формуле 9 [4].

$$m_{i-C_4H_{10} \text{ в КТ-15}} = \frac{G_1 \cdot 0,06\%}{100} \quad (9)$$

где G_1 – исходный водный поток, кг/ч

Подставляя значения в формулу 9, получим:

$$m_{i-C_4H_{10} \text{ в КТ-15}} = \frac{136100 \text{ кг} \cdot 0,06\%}{100} = 81,66 \text{ кг}$$

Масса изобутилена в КТ-15 найдем по формуле 10 [4].

$$m_{i-C_4H_8 \text{ в КТ-15}} = \frac{G_1 \cdot 0,04\%}{100} \quad (10)$$

Подставив в формулу 10, получим:

$$m_{i-C_4H_8 \text{ в КТ-15}} = \frac{136100 \text{ кг} \cdot 0,04\%}{100} = 54,44 \text{ кг}$$

«Значит масса ИИФ пошедшего в колонну КТ-95 равна разности массы изобутана и массы изобутана и изобутилена в КТ-15:

$$m_{\text{ост ИИФ}} = 13043,5 \text{ кг} - 81,66 \text{ кг} - 54,44 \text{ кг} = 12907,4 \text{ кг}$$

Начальная масса изобутилена определяется формулой 11:

$$m_{0 i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{ост ИИФ}} \cdot C_{i-C_4H_8 \text{ из КТ-95}}}{100\%} \quad (11)$$

Подставляя значения в формулу 11, получим» [7]:

$$m_{0 i-C_4H_8} = \frac{12907,4 \text{ кг} \cdot 31\%}{100} = 4001,3 \text{ кг}$$

«Рассчитываем массу прореагировавшего изобутилена по формуле 12:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = m_{0i-C_4H_8} - m_{\text{ост } i-C_4H_8} \quad (12)$$

Подставляя найденные значения в формулу 12, получим:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 6000 \text{ кг} - 4001,3 \text{ кг} = 1998,7 \text{ кг}$$

Находим количество изобутилена, пошедшего на образование триметилкарбинола по формуле 13:

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} \cdot 99,5}{100\%} \quad (13)$$

Подставив данные в формулу 13, получим:

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{1998,7 \text{ кг} \cdot 99,5\%}{100} = 1988,7 \text{ кг}$$

Количество моль изобутилена находим по формуле 14:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{n_{i-C_4H_8}}{m_{i-C_4H_8}} \quad (14)$$

где $MM_{i-C_4H_8}$ - молекулярная масса изобутилена, г/моль.

Подставляя данные в формулу 14, получим:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{1988,7 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 35,4 \text{ кмоль}$$

По уравнению реакции (1) количество моль ТМК равно количеству моль изобутилена:

$$n_{i-C_4H_8} = n_{ТМК} = 35,4 \text{ кмоль} \gg [7].$$

«Находим массу образовавшегося ТМК в нижней реакционной зоне гидрататора Р-5/2 по формуле 15:

$$m_{ТМК} = n_{ТМК} \cdot MM_{ТМК} \quad (15)$$

где $MM_{ТМК}$ – молекулярная масса ТМК, г/моль.

Подставив значения в формулу 15, получим:

$$m_{ТМК} = n_{ТМК} \cdot MM_{ТМК} = 35,4 \text{ кмоль} \cdot 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 2624 \text{ кг} \gg [7].$$

«Рассчитываем массу димеров:

Определяем массу изобутилена, пошедшего на образование димеров по формуле 16:

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} \cdot 0,5}{100\%} \quad (16)$$

Подставляя данные в формулу 16, получим:

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} \cdot 0,5}{100\%} = \frac{1998,7 \text{ кг} \cdot 0,5\%}{100} = 9,99 \text{ кг} \gg [7].$$

«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 $m_{i-C_4H_8} = 9,99 \text{ кг} \gg [4]$

«Вычисляем массу воды, пошедшей на образование ТМК:

По уравнению реакции (1):

$$n_{\text{ТМК}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 35,4 \text{ кмоль}$$

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

Найдем массу воды по формуле 17:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot MM_{\text{H}_2\text{O}} \quad (17)$$

Подставив данные в формулу 17, получим:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot MM_{\text{H}_2\text{O}} = 35,4 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 637,7 \text{ кг} \gg [7].$$

«85 % ТМК пошло в КТ-95, а 15 % перешло в водный раствор.

Масса ТМК в водном растворе находим по формуле 18:

$$m_{15\% \text{ р-ра ТМК}} = \frac{m_{\text{ТМК}} \cdot 15\%}{100} \quad (18)$$

Поставляя найденные ранее значения в формулу 18, получим:

$$m_{15\% \text{ р-ра ТМК}} = \frac{2624 \text{ кг} \cdot 15\%}{100} = 393,6 \text{ кг}$$

В углеводородном потоке масса ТМК рассчитывается по формуле 19:

$$m_{\text{ТМК в КТ-95}} = m_{\text{ТМК}} - m_{15\% \text{ р-ра ТМК}} \quad (19)$$

Подставив значения в формулу 19, получим:

$$m_{\text{ТМК в КТ-95}} = m_{\text{ТМК}} - m_{15\% \text{ р-ра ТМК}} = 2624 \text{ кг} - 393,6 = 2230,4 \text{ кг} \gg [7].$$

«Содержание воды в КТ-95 составляет 3% от массы триметилкарбинола в КТ-95 находим по формуле 20:

$$m_{H_2O \text{ в КТ-95}} = \frac{m_{H_2O} \cdot 3\%}{100} \quad (20)$$

Подставив значения в формулу 20, получим:

$$m_{H_2O \text{ в КТ-95}} = \frac{2230,1 \text{ кг} \cdot 3\%}{100} = 66,9 \text{ кг} \text{ [7].}$$

«В кубе колонны КТ-95 содержится 0,1% изобутана от массы, примем массу изобутана за X:

$$(m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}}),$$

значит

$$\begin{aligned} & (m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}}) - 99,9\% \\ (m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}}) &= 9,99 + 2230,11 + 66,9 = 2307 \text{ кг} \\ & (m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}}) - 99,9\% \end{aligned}$$

Массу изобутана находим по формуле (21).

$$m_{i-C_4H_{10}} = \frac{m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}} \cdot 0,1\%}{99,9\%} \quad (21)$$

Подставив значения в формулу 21, получим:

$$m_{i-C_4H_{10}} = \frac{2307 \text{ кг} \cdot 0,1\%}{99,9\%} = 23,1 \text{ кг} \text{ [7].}$$

«Содержание изобутилена на выходе из Р-5/2 составляет 10 %, значит масса изобутана составляет 90 %: находим по формуле 22:

$$m_{\text{ИИФ над глух. тарелкой Р-5/2}} = G - m_{i-C_4H_{10} \text{ в КТ-15}} - m_{i-C_4H_{10}} \quad (22)$$

Подставив значения в формулу 22, получим:

$$m_{\text{ИИФ над глух. тарелкой Р-5/2}} = 9000 \text{ кг} - 81,66 \text{ кг} - 23,1 \text{ кг} = 8895,2 \text{ кг}$$

Массу изобутилена колонны Р-5/2 находим по формуле 23:

$$m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/2}} = \frac{m_{\text{ИИФ над глух. тарелкой Р-5/2}} \cdot 10\%}{100} \quad (23)$$

Подставив значения в формулу 23, получим:

$$m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/2}} = \frac{8895,2 \text{ кг} \cdot 10\%}{100} = 889,5 \text{ кг}$$

Массу ИИФ из Р-5/2 находим по формуле 24:

$$m_{\text{ИИФ из Р-5/2}} = m_{\text{ИИФ н.г Р-5/2}} + m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/2}} \quad (24)$$

Подставив значения в формулу 24, получим:

$$m_{\text{ИИФ из Р-5/2}} = 8895,2 \text{ кг} + 889,5 = 9784,7 \text{ кг}$$

Весь поток фракции С4 из Р-5/2 составляет 14190,7 кг, но вся эта фракция 98,5 %, а 1,5 % это ТМК по формуле 25:

$$m_{\text{ТМК из Р-5/2}} = \frac{m_{\text{ИИФ из Р-5/2}} \cdot 1,5\%}{98,5} \quad (25)$$

Подставив значения в формулу 25, получим:

$$m_{\text{ТМК из Р-5/2}} = \frac{9784,7 \text{ кг} \cdot 1,5\%}{98,5} = 149 \text{ кг} \gg [7].$$

«Содержание изобутилена на выходе из Р-5/1 составляет 2 %, значит масса изобутана составляет 98 %: по формуле 26:

$$m_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ из Р-5/1}} = \frac{m_{\text{ИИФ н.г Р-5/2}} \cdot 2\%}{98} \quad (26)$$

Подставив значения в формулу 24, получим:

$$m_{\text{ИИФ из Р-5/1}} = 8895,2 \text{ кг} + 181,5 = 9076,7 \text{ кг}$$

Весь поток фракции C_4 из Р-5/1 составляет 9076,7 кг, но вся эта фракция 99,6 %, а 0,4 % это ТМК по формуле 27:

$$m_{\text{ТМК из Р-5/1}} = \frac{m_{\text{ИИФ из Р-5/1}} \cdot 0,4\%}{99,6} \quad (27)$$

Подставив значения в формулу 27, получим:

$$m_{\text{ТМК из Р-5/1}} = \frac{9076,7 \text{ кг} \cdot 0,4\%}{99,6} = 36,5 \text{ кг} \gg [7].$$

«Рассчитываем массу ТМК образовавшегося в Р-5/1 по формуле 28, если в 7 потоке $m_{i-\text{C}_4\text{H}_8} = 889,5 \text{ кг}$, а в 8 – 181,5

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = m^7_{i-C_4H_8} - m^8_{i-C_4H_8} \quad (28)$$

Подставив значения в формулу 28, получим:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 889,5 \text{ кг} - 181,5 = 708 \text{ кг}$$

Количество изобутилена, пошедшее на ТМК находим по формуле 29:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{n_{i-C_4H_8}}{MM_{i-C_4H_8}} \quad (29)$$

Подставив значения в формулу 29, получим:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{708 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 12,6 \text{ кмоль}$$

По уравнению реакции (1) количество моль ТМК равно количеству моль изобутилена. Тогда масса ТМК находим по формуле 15:

$$m_{\text{ТМК}} = 12,6 \cdot 74,123 = 933,9 \text{ кг}$$

Значит в 3 потоке масса ТМК, будет найдена по формуле 30:

$$m^3_{\text{ТМК}} = m_{\text{ТМК}} + m_{\text{ТМК из Р-5/2}} - m_{\text{ТМК из Р-5/1}} \quad (30)$$

Подставив значения в формулу 30, получим:

$$m_{\text{ТМК}} = 933,9 \text{ кг} + 149 - 36,5 = 1046,4 \text{ кг} \gg [7].$$

Находим массу воды, использованной для изготовления ТМК в Р-5/1 по формуле 17:

$$m_{H_2O} = 12,6 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 227 \text{ кг}$$

Находим массу изобутилена использованного в ходе реакции в верхней части Р-5/. Было выявлено, что масса образовавшегося изобутилена в потоке 5 равна 4001,3 кг, а на выходе из Р-5/2 $m_{i-C_4H_8} = 889,5 \text{ кг}$, значит масса по формуле 31:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = m_{0 \text{ } i-C_4H_8} - m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/2}} \quad (31)$$

Подставив значения в формулу 31, получим:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 4001,3 \text{ кг} - 889,5 \text{ кг} = 3111,8 \text{ кг}$$

Находим массу ТМК получившегося в верхней части реактора Р-5/2. Количество изобутилена, ушедшее на синтез ТМК по формуле 14:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{3111,8 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 55,5 \text{ кмоль}$$

Массу ТМК находим по формуле 15:

$$m_{\text{ТМК}} = 55,5 \cdot 74,123 = 4113,8 \text{ кг}$$

«Вычисляем массу воды, пошедшей на образование триметилкарбинола в верхней реакционной зоне гидрататора Р-5/2.

Количество моль триметилкарбинола находи по уравнению (1). Из него следует, что количество моль ТМК равно количеству моль воды. Тогда найдем массу воды, приходящуюся на это количество моль по формуле 17:

$$n_{\text{ТМК}} = n_{H_2O} = 55,5 \text{ кмоль}$$

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

$$m_{H_2O} = 55,5 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 999,8 \text{ кг} \gg [7].$$

Все рассчитанные значения были сведены в одну таблицу 3, которая показывает качественный и количественный состав потоков технологического процесса получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта.

3.2 Расчет гидрататора

Назначение: Гидратация изобутилена, содержащего в изобутан-изобутиленовой фракции

Количество изобутан-изобутиленовой фракции, поступающей на гидратацию составляет $15000 \text{ кг/час} = 20 \text{ м}^3/\text{ч}$. Количество воды – $136100 \text{ кг/ч} = 140 \text{ м}^3/\text{ч}$

Режим работы гидрататора:

- давление - 20 ата,
- температура - 90°C ,
- соотношение фракции C_4 к воде - 1:5 об/об,
- подача смеси фракции C_4 + вода - $1,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$ кат час,
- линейная скорость воды - 12м/час,
- сплошная фаза – вода, дисперсная - углеводороды.

Таблица 3 - Качественный и количественный состав потоков технологического процесса получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта.

Соединения	Поток 1		Поток 2		Поток 3		Поток 4		Поток 5	
	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
Изобутилен	6000	40,00	3946,86	26,3	-	-	54,44	0,04	3946,86	31,08
Изобутан	9000	60,00	8918,3	58,4	-	-	81,66	0,06	8895,20	68,92
ТМК	-	-	2230,4	14,8	1046,4	0,9	6315,04	4,64	-	-
Димер	-	-	9,99	0,1	-	-	-	-	-	-
Вода	-	-	66,9	0,4	135053,6	0,02	129648,86	95,26	-	-
Итого	15000,00	100,00	22097,4	100,00	136100,00	100,00	136100,00	100,00	12842,06	100,00
Соединения	Поток 6		Поток 7		Поток 8		Поток 9		-	
	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	-	-
Изобутилен	-	-	889,50	8,90	181,50	2,00	-	-	-	-
Изобутан	23,10	0,10	8895,20	89,60	8895,20	97,60	-	-	-	-
ТМК	2230,40	96,57	149,00	1,50	36,5	0,40	-	-	-	-
Димер	9,99	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-
Вода	66,90	2,90	126,10	1,50	-	-	136100,00	100,00	-	-
Итого	2330,39	100,00	9933,70	100,00	9113,20	100,00	136100,00	100,00	-	-

При скорости сплошной фазы 12м/час необходимый диаметр гидрататора рассчитывается по формуле 32:

$$D = \sqrt{\frac{100 \times 1,1}{\rho \times w}} \quad (32)$$

где w – линейная скорость воды, м/ч,

ρ – плотность, г/см³

Подставляя значения в формулу 32, получим:

$$D = \sqrt{\frac{100 \times 1,1}{0,785 \times 12}} = 3,42 \text{ м}^3$$

При этом скорость дисперсной фазы 22,8 м/час

В процессе гидратации используется формированный катализатор КУ-2ФПП. Срок службы составляет 4000 часов.

Необходимое количество набухшего катализатора определяем по формуле 33:

$$n = \frac{V1 + V2}{G} \quad (33)$$

Подставляя значения в формулу 33, получим:

$$n = \frac{140+20}{1,5} = 107 \text{ м}^3 \text{ или } 107\text{т}$$

Необходимая высота слоя катализатора находим по формуле 34:

$$h = \frac{n}{\rho \cdot D^2} \quad (34)$$

Подставляя значения в формулу 34, получим:

$$h = \frac{107}{0,785 \cdot 3,6^2} = 10,5 \text{ м}$$

где 3,6 м - принимаемый диаметр гидрататора.

Принимаем 5 слоев катализатора высотой 2 м каждый. Общий объем загружаемого катализатора находим по формуле 35:

$$V = p \cdot D^2 \quad (35)$$

Подставляя значения в формулу 35, получим:

$$V = 0,78 \cdot 3,6^2 \cdot 10 = 102 \text{ м}^3$$

Вес набухшего катализатора 102т

Первоначальная загрузка катализатора определяется по формуле 36

$$m = V \cdot m_{\text{нас}} \quad (36)$$

Подставляя значения в формулу 36, получим:

$$m = 100 \cdot 0,25 = 25,5 \text{ т}$$

где $0,25 \frac{\text{г абс.сухого}}{\text{мл}}$ - насыпной вес набухшего катализатора.

При сроке службы катализатора 4000 час. годовой расход катализатора составит по формуле 37:

$$G = \frac{m \cdot 8520}{4000} \quad (37)$$

Подставляя значения в формулу 37, получим:

$$G = \frac{25,5 \cdot 8520}{4000} = 54,2 \text{ т}$$

Среднечасовой расход катализатора найдем по формуле 38:

$$g = \frac{G \cdot 1000}{8520} \quad (38)$$

Подставляя значения в формулу 38, получим:

$$g = \frac{54,2 \cdot 1000}{8520} = 6,4 \text{ кг/час}$$

3.3 Тепловой расчет гидрататора

Приход тепла:

Тепло содержание изобутан-изобутиленовой фракции рассчитывается согласно формуле 39:

$$Q_{\text{ииф}} = G_{\text{ииф}} \cdot 6 \cdot t \quad (39)$$

Подставляя значения в формулу 39, получим:

$$Q_{\text{ииф}} = 15000 \cdot 6 \cdot 20 = 1800000 \text{ ккал/час}$$

Теплосодержание воды находим по формуле 40:

$$Q_{\text{воды}} = G_{\text{воды}} \cdot 1 \cdot t \quad (40)$$

Подставляя значения в формулу 40, получим:

$$Q_{\text{воды}} = 136100 \cdot 1 \cdot t = 136100t$$

Теплота образования триметилкарбинола находится по формуле 41:

$$Q_{\text{ТМК}} = \frac{6608 \cdot Q}{\text{М. М}} \quad (41)$$

Подставляя значения в формулу 41, получим:

$$Q_{\text{ТМК}} = \frac{6608 \cdot 12000}{74} = 1070000 \text{ ккал/час}$$

Общий приход тепла:

Общий приход тепла определяем по формуле 42:

$$Q_{\text{ииф}} + Q_{\text{воды}}t + Q_{\text{ТМК}} = Q_{\text{реак}} + Q_{\text{ТМК}} \quad (42)$$

Подставляя значения в формулу 42, получим:

$$1800000 + 136100t + 1070000 = 2870000 + 136100t \text{ ккал/час}$$

Расход тепла:

Теплосодержание продуктов, выходящих из гидрататора находим по формуле 43:

$$Q_{\text{вых}} = (G_{\text{ииф}} \cdot 0,6 + Q_{\text{воды}} \cdot 1) \cdot 90 \quad (43)$$

Подставляя значения в формулу 43, получим:

$$Q_{\text{вых}} = (15000 \cdot 0,6 + 136100 \cdot 1) \cdot 90 = 13457600 \text{ ккал/час}$$

Тепло потери от наружной поверхности гидрататоров при диаметре аппарата 3,6 метра и высоте 23 метра находим по формуле 44:

$$Q_{\text{общ}} = Q_{\text{вых}} + Q_{\text{потери}} \quad (44)$$

Подставляя значения в формулу 44, получим:

$$Q_{\text{общ}} = 13457600 + 1117000 = 14574600 \text{ ккал/час}$$

Температура воды, подаваемой в гидрататоры, находим по формуле 45:

$$t = \frac{Q_{\text{общ}} - Q_{\text{воды}}}{G_{\text{воды}}} \quad (45)$$

Подставляя значения в формулу 45, получим:

$$t = \frac{14574600 - 2870000}{136100} = 86^{\circ}\text{C}$$

Запишем рассчитанный энергетический баланс реактора в таблицу 4.

Таблица – 4 Энергетический баланс реактора

Приход			Расход		
Тепловой поток	кДж/ч	%	Тепловой поток	кДж/ч	%
Теплосодержание изобутан-изобутиленовой фракции $Q_{ииф}$	1800000	12,35	Теплосодержание продуктов, выходящих из гидрататора $Q_{вых}$	13457600	92,34
Теплосодержание воды $Q_{воды}$	11704600	80,3	Тепловые потери $Q_{потерь}$	1170000	7,66
Теплота образования триметилкарбинола $Q_{тмк}$	1070000	7,35	Теплота образования триметилкарбинола $Q_{тмк}$	0	0
Σ	14575600	100	Σ	14574600	100

3.4 Расчет конструктивных размеров

Верхняя отстойная зона - для отделения углеводородов от воды

Принимаем время отстоя 20 минут.

Необходимая высота отстойной зоны находится по формуле 46:

$$h = \frac{T \cdot t}{\rho \cdot D^2} \quad (46)$$

Подставляя значения в формулу 46, получим:

$$h = \frac{20 \cdot 2}{0,785 \cdot 3,6^2} = 3,94 \text{ м}$$

Нижняя отстойная зона – для отделения воды от углеводородов

Принимаем время отстоя 20 минут.

Необходимая высота отстойной зоны находится по формуле 47:

$$h = \frac{G \cdot T}{\rho \cdot D^2 \cdot 60} \quad (47)$$

Подставляя значения в формулу 47, получим:

$$h = \frac{100 \cdot 20}{0,785 \cdot 3,6^2 \cdot 60} = 3,28 \text{ м}$$

Верхняя решетка гидрататора

Дисперсная фаза - вода

Сплошная фаза - углеводороды

Критическая скорость перехода от размерного каплеобразования к струйному истечению по формуле 48:

$$W_{\text{кр}} = \frac{\text{Re} \cdot V_0}{d_0} \quad (48)$$

где $\text{Re} = 438$ – критерий Рейнольдса для истечения через отверстия;

V_0 – кинематическая вязкость воды, $\text{м}^2/\text{сек}$;

d_0 – диаметр отверстия = 4 мм.

Подставляя значения в формулу 48, получим:

$$W_{\text{кр}} = \frac{438 \cdot 0,326 \cdot 10^{-6}}{0,004} = 0,036 \text{ м/сек}$$

Необходимая площадь отверстия находим по формуле 49:

$$F = \frac{G}{3600 \cdot W_{\text{раб}}} \quad (49)$$

Подставляя значения в формулу 49, получим:

$$F = \frac{100}{3600 \cdot 0,05} = 0,555 \text{ м}^2$$

Вывод: это составляет 4,9% от сечения гидрататора.

Линейная скорость (для углеводородов) находим по формуле 50:

$$W = \frac{\Delta y \cdot d_{ун}^2}{18 M_c} \quad (50)$$

где Δy - разность удельных видов дисперсной и сплошной фазы, кг/м³;

$d_{ун}^2$ - диаметр уносимых пузырьков;

$d_{ун} = 0,0007$ м;

M_c - вязкость сплошной фазы – углеводородов, кг/сек .

Подставляя значения в формулу 50, получим:

$$W = \frac{400 \cdot 0,0007}{18 \cdot 0,000071} = 1,534 \text{ м/сек}$$

Площадь переливных труб применяется из конструктивных соображений ($F = 0,308 \text{ м}^2$)

Скорость при этом рассчитывается по формуле 51:

$$W = \frac{n}{F \cdot 3600} \quad (51)$$

Подставляя значения в формулу 51, получим:

$$W = \frac{20}{0,308 \cdot 3600} = 0,02 \text{ м/сек}$$

Средняя распределительная тарелка

Дисперсная фаза - углеводороды

Сплошная фаза - вода

Критическая скорость перехода от равномерного каплеобразования к струйному режиму по формуле 52:

$$W = \frac{Re \cdot \Delta y}{d_0} \quad (52)$$

Подставляя значения в формулу 52, получим:

$$W = \frac{438 \cdot 0,16 \cdot 10^{-6}}{0,004} = 0,0175 \text{ м/с}$$

Площадь сечения отверстий определяем по формуле 53:

$$F = \frac{n}{3600 \cdot F} \quad (53)$$

Подставляя значения в формулу 53, получим:

$$F = \frac{20}{3600 \cdot 0,0245} = 0,227 \text{ м}^2$$

0,227 м² составляет 2% от сечения гидрататора

Количество отверстий находим по формуле 54:

$$n = \frac{F}{p \cdot D^2} \quad (54)$$

Подставляя значения в формулу 54, получим:

$$n = \frac{0,227}{0,785 \cdot 0,004^2} = 18$$

Линейная скорость в переливных трубах для воды определяем по формуле 55:

$$W = \frac{d_{\text{ун}}^2 \cdot \Delta y}{18M} \quad (55)$$

Подставляя значения в формулу 55, получим:

$$W = \frac{400 \cdot 0,0007^2}{18M \cdot 32,1 \cdot 10^{-6}} = 0,34 \text{ м/с}$$

Принимаем скорость $W_n = 0,14 \text{ м/сек}$

Необходимая площадь сечения переливных труб по формуле 56:

$$F = \frac{G}{3600 \cdot W_n} \quad (56)$$

Подставляя значения в формулу 56, получим:

$$F = \frac{100}{3600 \cdot 0,14} = 0,2 \text{ м}^2$$

Нижнее распределительное устройство для углеводородов

Количество отверстий при скорости в отверстиях 2 м/сек, диаметр отверстий 3мм по формуле 57:

$$n = \frac{20}{N_{\text{ап}} \cdot 3600 \cdot p \cdot D^2} \quad (57)$$

Подставляя значения в формулу 57, получим:

$$n = \frac{20}{2 \cdot 3600 \cdot 0,785 \cdot 0,003^2} = 395 \text{ шт}$$

К установке принимается гидрататор следующие характеристики:

Диаметр = 3600 мм, высота цилиндрической части = 24000 мм

Количество слоев и высота катализатора для первого и второго гидрататора: 5 × 2000 мм; 4 × 2000 мм

Количество аппаратов составляет 2 штуки.

3.5 Предлагаемый материальный баланс

Для расчета материального баланса необходимо составить схему потоков. Данная схема показана на рисунке 6.

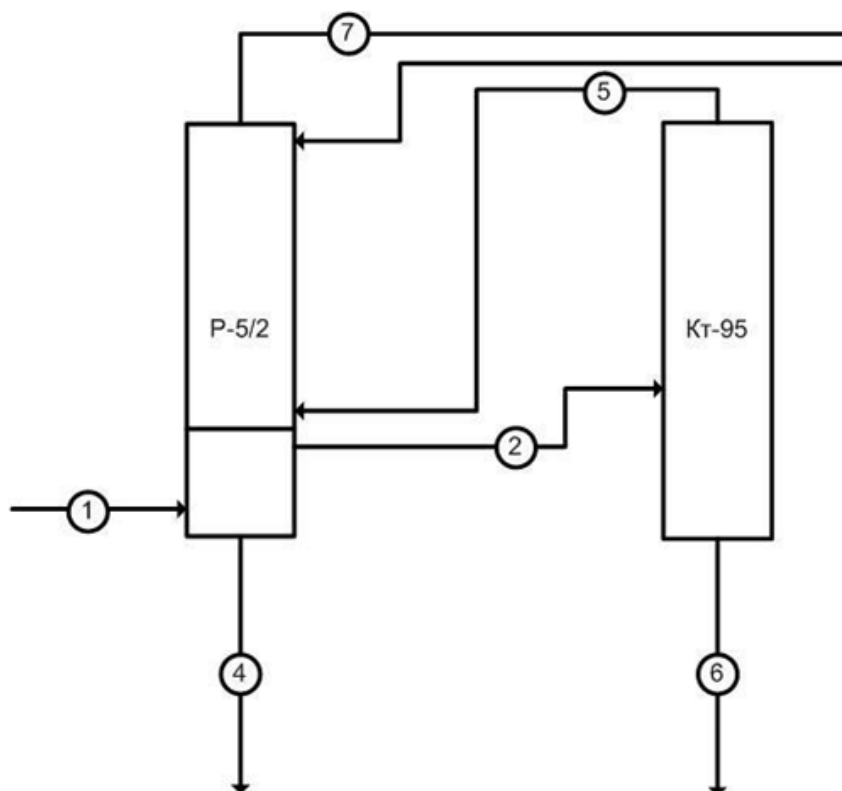


Рисунок 6 – Схема материальных потоков

Исходные данные:

«Производительность (ИИФ) фракции составляет 15000 кг/час. В данной фракции процентное содержание $i-C_4H_{10}$ составляет 40 %, масс. Так же в процесс поступает 136100 кг/час воды. Фракция C_4 в верхней части колонны КТ-95 содержит 25 %, масс изобутилена. Содержание изобутилена на выходе из гидрататора Р-5/2 составляет 10 %, масс. В водном потоке находятся изобутан 0,06 %, масс и изобутилен в количестве 0,04 %, масс» [7].

Реакции протекают аналогичным образом по уравнениям (1) и (2). Расчеты будут проведены аналогичным образом, как в пункте 3.1.

Рассчитываем массу изобутилена в ИИФ фракции по формуле (6).

$$m_{0\ i-C_4H_{10}} = \frac{22000 \text{ кг} \cdot 40\%}{100} = 8800 \text{ кг}$$

Рассчитываем массу изобутилена в отработанной углеводородной фракции верха колонны КТ-95 по формуле (7).

$$m_{0-C_4H_{10}} = 22000 \text{ кг} - 8800 \text{ кг} = 13200 \text{ кг}$$

«Так как изобутан не используется, к тому же концентрация изобутилена из колонны КТ-95 составляет 25%. Необходимо найти массу ИИФ фракции. Используем X в качестве 100%. Масса изобутана составляет 75% от общего объема» [7]. Определяем по формуле (8).

$$m_{\text{ост ИИФ}} = \frac{13200 \text{ кг} \cdot 100\%}{75} = 17600 \text{ кг}$$

«Из этого количества 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 (136100 кг/час). Массу изобутана найдем по формуле (9)» [7]:

$$m_{i-C_4H_{10}} \text{ в КТ-15} = \frac{136100 \text{ кг} \cdot 0,06\%}{100} = 81,66 \text{ кг}$$

Масса изобутилена в КТ-15 найдем по формуле (10) [4].

$$m_{i-C_4H_8} \text{ в КТ-15} = \frac{136100 \text{ кг} \cdot 0,04\%}{100} = 54,44 \text{ кг}$$

Значит масса изобутан-изобутиленовой фракции, направленной в колонну КТ-95 составляет по формуле (8).

$$m_{\text{ост ИИФ}} = 17600 \text{ кг} - 81,66 \text{ кг} - 54,44 \text{ кг} = 17463,9 \text{ кг}$$

Начальная масса изобутилена определяется формулой (11).

$$m_{0 i-C_4H_8} = \frac{17463,9 \text{ кг} \cdot 25\%}{100} = 4366 \text{ кг}$$

«Рассчитываем массу прореагировавшего изобутилена по формуле (12).

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 8800 \text{ кг} - 4366 \text{ кг} = 4434 \text{ кг} \text{ [7].}$$

«Находим количество изобутилена, пошедшего на образование триметилкарбинола по формуле (13).

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{4434 \text{ кг} \cdot 99,5\%}{100} = 4411,8 \text{ кг}$$

Количество моль изобутилена находим по формуле (11)

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{4411,8 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 78,63 \text{ кмоль}$$

По уравнению реакции (1):

$$n_{i-C_4H_8} = m_{\text{ТМК}} = 78,63 \text{ кмоль} \gg [7].$$

«Находим массу образовавшегося ТМК в нижней реакционной зоне гидрататора Р-5/2 по формуле (15).

$$n_{\text{ТМК}} = 78,63 \text{ кмоль} \cdot 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 5828,29 \text{ кг} \gg [7].$$

«Рассчитываем массу димеров:

Определяем массу изобутилена, пошедшего на образование димеров по формуле (16).

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{4434 \text{ кг} \cdot 0,5\%}{100} = 22,17 \text{ кг} \gg [7].$$

«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 $m_{i-C_4H_8} = 22,17 \text{ кг} \gg [7].$

«Вычисляем массу воды, пошедшей на образование ТМК:

Найдем массу воды по формуле (17).

$$m_{H_2O} = 53,63 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 1416,5 \text{ кг}$$

85 % ТМК пошло в КТ-95, а 15 % перешло в водный раствор:

Масса ТМК в водном растворе по формуле (18).

$$m_{15\% \text{ р-ра ТМК}} = \frac{5828,9 \text{ кг} \cdot 15\%}{100} = 874,24 \text{ кг} \text{ [7]}.$$

В углеводородном потоке масса ТМК рассчитывается по формуле (19).

$$m_{\text{ТМК в КТ-95}} = 5828,29 \text{ кг} - 874,24 = 4954,1 \text{ кг}$$

Процентное содержание воды в КТ-95 составляет 3% от массы трет-бутилового спирта в КТ-95 находим по формуле (20).

$$m_{\text{H}_2\text{O в КТ-95}} = \frac{4954,1 \text{ кг} \cdot 3\%}{100} = 147,7 \text{ кг}$$

«В кубе колонны КТ-95 содержится 0,1% изобутана от массы X – 0,1%.
Массу изобутана находим по формуле (21).

$$m_{i-\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{5124 \text{ кг} \cdot 0,1\%}{99,9\%} = 5,13 \text{ кг} \text{ [7]}.$$

«Содержание изобутилена на выходе из Р-5/2 составляет 10 %, значит масса изобутана составляет 90 % находим по формуле (22).

$$m_{\text{ИИФ над глух. тарелкой}} = 13200 \text{ кг} - 81,66 \text{ кг} - 5,13 \text{ кг} = 13113,2 \text{ кг}$$

Массу изобутилена колонны Р-5/2 находим по формуле (23).

$$m_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ из Р-5/2}} = \frac{13113,2 \text{ кг} \cdot 10\%}{100} = 1311,3 \text{ кг}$$

Массу ИИФ из Р-5/2 находим по формуле (24).

$$m_{\text{ИИФ из Р-5/2}} = 13113,2 \text{ кг} + 1311,3 = 14424,5 \text{ кг}$$

Весь поток фракции C_4 из Р-5/2 составляет 14424,5 кг, но вся эта фракция 98,5 %, а 1,5 % это ТМК по формуле (25).

$$m_{\text{ТМК из Р-5/2}} = \frac{14424,5 \text{ кг} \cdot 1,5\%}{98,5} = 219,7 \text{ кг} \text{ [7]}.$$

«Содержание изобутилена на выходе из Р-5/1 составляет 2 %, значит масса изобутана составляет 98 % по формуле (26).

$$m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/1}} = \frac{13113,2 \text{ кг} \cdot 2\%}{98} = 267,6 \text{ кг}$$

Массу ИИФ из Р-5/1 находим по формуле (24).

$$m_{\text{ИИФ из Р-5/1}} = 13113,2 \text{ кг} + 267,6 = 13380,8 \text{ кг}$$

Весь поток фракции C_4 из Р-5/1 составляет 13380,8 кг, но вся эта фракция 99,6 % , а 0,4 % это ТМК по формуле (27).

$$m_{\text{ТМК из Р-5/1}} = \frac{13380,8 \text{ кг} \cdot 0,4\%}{99,6} = 53,74 \text{ кг} \text{ [7]}.$$

«Рассчитываем массу ТМК образовавшегося в Р-5/1 по формуле (28), если в 7 потоке $m_{i-C_4H_8} = 889,5 \text{ кг}$, а в 8 – 181,5

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 1311,3 \text{ кг} - 267,6 = 1043,7 \text{ кг}$$

Количество изобутилена, пошедшее на ТМК находим по формуле (29).

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{1043,7 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 18,6 \text{ кмоль}$$

По уравнению реакции (1) количество моль ТМК равно количеству моль изобутилена. Тогда масса ТМК находим по формуле (15).

$$m_{\text{ТМК}} = 18,6 \text{ кмоль} \cdot 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 1378,8 \text{ кг}$$

Значит в 3 потоке масса ТМК, будет найдена по формуле (30).

$$m_{\text{ТМК}} = 1378,8 \text{ кг} + 219,7 - 53,74 = 1544,76 \text{ кг} \text{ [7]}.$$

Найдем массу воды, ушедшей на синтез трет-бутилового спирта Р-5/1 по формуле (17):

$$m_{H_2O} = 18,6 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 335,1 \text{ кг}$$

«Рассчитываем массу изобутилена, прореагировавшего в верхней части Р-5/2:

Известно, что в 5 потоке масса изобутилена равна 4366 кг, а на выходе из Р-5/2 $m_{i-C_4H_8} = 1311,3 \text{ кг}$, значит по формуле (32).

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 4366 \text{ кг} - 1311,3 \text{ кг} = 3054,3 \text{ кг}$$

Рассчитываем массу ТМК образовавшегося в верхней реакционной зоне реактора Р-5/2» [7]:

Количество изобутилена, пошедшее на ТМК по формуле (14).

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{3054,3 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 54,4 \text{ кмоль}$$

Массу ТМК находим по формуле (15)

$$m_{\text{ТМК}} = 54,4 \text{ кмоль} \cdot 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 4032,3 \text{ кг}$$

Найдем массу воды, ушедшей на синтез трет-бутилового спирта в верхней части гидрататора Р-5/2:

Количество моль триметилкарбинола находим по уравнению (1). Из него следует, что количество моль ТМК равно количеству моль воды. Тогда найдем массу воды, приходящуюся на это количество моль по формуле (17).

$$m_{H_2O} = 54,4 \text{ кмоль} \cdot 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 980,2 \text{ кг}$$

Вывод по второй главе: таким образом, был проведен расчёт базового материального баланса, расчёт гидрататора, тепловой расчёт гидрататора, расчёт конструктивных размеров, предлагаемый материальный процесс гидратации изобутилена с получением концентрированного раствора ТМК.

Рассчитанный материальный баланс показан в таблице

Расчитанный материальный баланс показан в таблице 5

Таблица 5 – Качественный и количественный состав потоков технологического процесса получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта

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.
Изобутелен	8800,00	40,00	8807,90	26,30	0	0	54,44	0,04	8807,90	31,08
Изобутан	13200,00	60,00	19558,20	58,40	0	0	81,66	0,06	13113,20	68,92
ТМК	0	0	4954,10	14,80	1544,76	0,9	5828,29	4,64	0	0
Димер	0	0	22,17	0,10	0	0	0	0	0	0
Вода	0	0	147,70	14,11	134555,24	99,10	129648,86	95,26	0	0
Итого	22000,00	100,00	33490,00	100,00	136100,00	100,00	136100,00	100,00	21921,10	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	Кг/ч
Изобутилен	-	-	1311,30	8,90	267,60	97,62	0	0	0	0
Изобутан	5,13	0,10	13113,20	89,60	13113,20	1,98	0	0	0	0
ТМК	4954,10	96,57	219,70	1,50	53,74	0,40	0	0	0	0
Димер	22,17	0,43	0	0	0	0	0	0	0	0
Вода	147,70	2,90	0	0	0	0	136100,00	100,00	0	0
Итого	2629,24	100,00	14644,20	100,00	13434,54	100,00	136000,00	100,00	0	0

Заключение

В ходе данной выпускной квалификационной работе были рассмотрены все поставленные задачи:

– изучен процесс получения концентрированного водного раствора третбутилового спирта в реакции гидратации изобутилена. Также была рассмотрена реакция получения изобутилена дегидратацией концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта,

– рассмотрен способ синтеза концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта на производстве ООО «Тольяттикаучук»,

– показана усовершенствованная схема работы нижней части гидрататора P5/2. В ходе данного улучшения удалось также добиться увеличения высоты нижнего слоя катализатора с двух метров до трех метров. Данное улучшение позволит также увеличить скорость реакции процесса гидратации изобутилена в нижней части гидрататора в два раза.

– были рассмотрены теоретические основы процессы гидратации изобутилена, характеристика трет-бутилового спирта, реакция гидратации изобутилена, а также проанализирован промышленный процесс гидратации изобутилена с получением концентрированного раствора ТМК

В ходе данной работы был выполнен расчет материального, предложенного, энергетического баланса. В результате чего удалось добиться положительного эффекта. Выход концентрированного водного раствора в потоке №6 увеличился с 2230,4 кг/ч до 4954,1 кг/ч. Производство концентрированного водного раствора увеличилось более чем на 60%.

Также был проведён расчёт гидрататора, тепловой расчёт гидрататора, расчёт конструктивных размеров, в котором заданные характеристики существенно оказывают влияние на финальный выход продукции, и его качества. Продуктивность устанавливается благодаря проведенным тестам, которые показывают процентное содержание триметилкарбинола в готовом продукте в кубовом остатке.

Список используемых источников

1. Александрова И.В. Получение изобутилена каталитическим разложением метил-трет-бутилового эфира / Дис. канд. техн. наук. Тобольск, 2017.
2. Амелин А.Г. Общая химическая технология / А.Г. Амелин. – М.: Химия, 2018. – 400 с.
3. Бухтияров В.И. Мороз Б.Л., Бекк И.Э., Просвирин И.П. // Катализ в промышленности. 2018.
4. Венгряжина Т.В., Баунов А.М. Производство концентрированного изобутилена за рубежом. «Промышленность СК», М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 2017, №8, с. 16-19.
5. Винник М.И., Образцов П.А. Механизм дегидратации спиртов и гидратации олефинов в растворах кислот. «Успехи химии», 2018, 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. 2018. - № 1. – С. 239243.
7. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена,
8. 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. 2018. – 528с.
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, 2018. — 542 с.

11. «Кинетика и катализ», 2018, том XIX, вып. 1, с. 239-243.
12. 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. 2019. № 12. С. 31 – 33.
13. Кирпичников П.А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука, 1986, 24 «Кинетика и катализ», 2018, том XIX, вып. 1, с. 239-243.
14. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры, М.:Химия, 2019. – 224с.
15. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин/под ред. Мищенко К.П., Равдель А.А./Седьмое издание. 2017. 200 с.
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 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».
18. Патент RU 2304138 U1. МПК: C07C31/12/ C07C29/04. 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» / Дата подачи заявки: 2017.09.23. Опубликовано: 2018.06.10
19. Писаренко Ю.А. Балашов М.И. Математическое моделирование химического равновесия системы ТМК- вода- изобутилен в жидкой фазе.

20. Руденко А.П. Ускорение реакции дегидратации триметилкарбинола на окиси алюминия при понижении давления. «Кинетика и катализ», 2018, том XI, вып. 4, С. 1064-1067.
21. Способ получения спиртов жидкофазной дегидратацией алкенов / И.В. Легостаев, Ю.К. Телков, В.А. Горшков, опублик. 10.07.2018.
22. 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. – 2018.
23. Хасанов А.С., Санников И.А., Чаплиц Д.Н., Валеева Г.Ф., Богатырев Г.С., Смирнов В.А. Внедрение в промышленность процесса гидратации.
24. Чаплиц Д.Н., Самохвалова К.Д., Тюрчев И.Я. Кинетика дегидратации трет-бутилового спирта на ионообменной смоле КУ-1 [Текст] / Д.Н. Чаплиц, К.Д. Самохвалова, И.Я. Тюрчев // Промышленность СК. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 2019. – №6, с. 14 – 18.
25. Шаронов К.Г., Рожнов А.М. Извлечение изобутилена из промышленных бутан – бутиленовых фракций. // Журнал прикладной химии.
26. Abella L., Caspillo P. Study of the kinetics of tert-butanol dehydrataion catalyzed by ion exchange resins// Int. J. Chem Kinet -2019-31 №12 с.854-859.
27. Vafai K., Alkire R.L., Tien C.L. // Journal of Energy Resources Technology. 2019. Vol. 107. P. 642-647.
28. Gates B.C., Rodriguez William. General and Specific Acid Catalysis in Sulfonic Acid Resin. «Journal of Catalysis», 2017, Volume 31, Number 1, s.27-
29. Jakub Brzeski, Piotr Skurski. The mechanisms of isobutene hydration yielding tret-butanol catalyzed by a strong mineral acid (H2SO4) and LewisBronsted superacid (HF/SbF5).
30. Didenko L.P., Kolesnikova A.M., Voronetskii M.S., Savchenko V.I., Domashnev I.A., Sementsova L.A. Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry, 2018, No. 2, pp. 7-14. [in Russian].