

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)

18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии  
и биотехнологии»  
(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов»  
(направленность (профиль) / специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему «Повышение энергоэффективности установки дегидрирования изобутана на  
примере цеха ИИФ БК-2 ООО «Тольяттикаучук»

Обучающийся

И.И. Родионов  
(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Шевченко

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

Тольятти 2023



**Росдистант**  
ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ ДИСТАНЦИОННО

## **Аннотация**

Бакалаврскую работу выполнил: Родионов Илья Игоревич

Тема работы: Повышение энергоэффективности установки дегидрирования изобутана на примере цеха ИИФ БК-2 ООО «Тольяттикаучук».

Научный руководитель: Шевченко Юлия Николаевна

Бакалаврская работа выполнена на 68 страницах, 7 рисунках, 18 таблицах, использовано 42 источника.

Объектом исследования является процесс дегидрирования изобутана в изобутан-изобутиленовую фракцию.

Актуальность дипломной работы в том, что совершенствование процесса дегидрирования изобутана позволит путем:

- замены используемого катализатора - снизить норму его расхода, увеличить выход изобутилена в составе контактного газа для дальнейшего его выделения, уменьшить затраты на закупку катализатора;
- замены действующего котла-утилизатора дымовых газов - увеличить энергоэффективность использования ВЭР на 50%.

## Содержание

|                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                                                                                                                                                        | 4  |
| 1 Теоретическая часть .....                                                                                                                                                           | 6  |
| 1.1 Процесс каталитического дегидрирования изобутана в изобутан-изобутиленовую фракцию .....                                                                                          | 6  |
| 1.2 Обзор разработок повышения эффективности работы катализаторов в процессе дегидрирования .....                                                                                     | 13 |
| 1.3 Предложение по улучшению процесса дегидрирования цеха ИИФ БК-2 ООО «Тольяттикаучук» за счет замены катализатора .....                                                             | 18 |
| 1.4 Предложение замены котла-утилизатора для увеличения энергоэффективности использования вторичных энергоресурсов в процессе дегидрирования цеха ИИФ БК-2 ООО «Тольяттикаучук» ..... | 21 |
| 1.5 Краткая характеристика технологического процесса .....                                                                                                                            | 24 |
| 2 Расчетная часть .....                                                                                                                                                               | 29 |
| 2.1 Расчет материального баланса существующего процесса дегидрирования изобутана в присутствии катализатора ИМ-2201 .....                                                             | 29 |
| 2.2 Расчет материального баланса процесса дегидрирования изобутана в присутствии катализатора КДИ-М .....                                                                             | 41 |
| 2.3 Расчет котла – утилизатора для процесса охлаждения дымовых газов .....                                                                                                            | 46 |
| Заключение .....                                                                                                                                                                      | 57 |
| Список используемой литературы и используемых источников .....                                                                                                                        | 58 |
| Приложение А Схема дегидрирования изобутана цеха ИИФ БК-2 .....                                                                                                                       | 63 |
| Приложение А Схема распределения материальных потоков дегидрирования изобутана установки БК-2 .....                                                                                   | 64 |
| Приложение В Справочные материалы .....                                                                                                                                               | 65 |

## Введение

На промышленной площадке ООО «Тольяттикаучук» расположено производство изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ), оно введено в эксплуатацию в 1980 году.

Проектная мощность составляет сто тысяч тонн изобутилена в год. Фракция изобутан-изобутиленовая — это промежуточный продукт при получении изобутилена. Изобутилен, содержащийся во фракции, используется в производстве бутилкаучука и полиизобутилена как мономер в производстве изопрена, и как сырьё для производства метил-трет-бутилового эфира. Процесс получения фракции разработан МИИМСК г. Ярославль.

Установка БК-2 предназначена для дегидрирования изобутана в изобутилен в «кипящем» слое катализатора. Далее контактный газ с установки БК-2 поступает на выделение ИИФ, получаемый разделением контактного газа способами охлаждения, конденсации, компримирования, абсорбции и ректификации. Процесс дегидрирования в «кипящем» слое алюмохромового катализатора был разработан ОАО «НИИ Ярсинтез» в начале 1960-х годов.

Целью бакалаврской работы является повышение эффективности установки дегидрирования изобутана путем снижения нормы расхода катализатора, а также увеличения использования тепла отходящих газов на примере цеха БК-2 ООО «Тольяттикаучук».

Наилучшими доступными технологиями, направленными на повышение энергоэффективности и оптимизации установки дегидрирования изобутана, а также сокращения ресурс потребления являются:

- увеличение времени работы катализаторов, снижение нормы расхода, обеспечение высокой степени конверсии сырья;
- снижение потребления энергоресурсов (тепла и пара), путем использования тепла отходящих газов.

«Одной из важнейших задач является использование вторичных энергетических ресурсов, как например, тепло отходящих газов в химической промышленности» [10].

Для этого применяются теплообменное оборудование. А наиболее ценными для утилизации тепла являются те теплоносители, которые обладают непрерывностью поступления, высоким температурным потенциалом, большой количественной концентрированностью.

Именно к ним и относится тепло отходящих газов при дегидрировании изобутана цеха БК-2 на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать технологию дегидрирования изобутана в цехе БК-2 ООО «Тольяттикаучук», выявить возможности модернизации установки;
- изучить данные научных разработок в области поставленных целей за последние 20 лет, выбрать возможные способы реализации целей;
- провести соответствующие расчеты, сделать выводы.

## **1 Теоретическая часть**

### **1.1 Процесс каталитического дегидрирования изобутана в изобутан-изобутиленовую фракцию**

В настоящее время все более возрастает потребность в использовании ресурсосберегающих технологий, оптимизации технологического процесса, минимизации затрат на сырье и энергоресурсы при дегидрировании изобутана.

Процесс дегидрирования изобутана применяется на многих предприятиях нефтехимии для получения изобутилена, который широко используется в промышленности синтетического каучука. Промежуточным продуктом при получении изобутилена является изобутан-изобутиленовая фракция (ИИФ). «Фракция изобутан–изобутиленовая в промышленных условиях при производстве синтетического каучука используется как мономер для производства бутилкаучука и полиизобутилена, а также для производства изопрена, изобутилена и как сырье при производстве МБТЭ» [33], [34].

«Дегидрирование изобутана осуществляется в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов VI группы периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. В промышленности процесс дегидрирования проводят как в стационарном, так и в псевдосжиженном слое катализатора» [38], [39], [40].

Для дегидрирования парафиновых углеводородов применяют катализаторы различной природы и состава.

Процесс дегидрирования изобутана в ИИФ на ООО «Тольяттикаучук» происходит по реакции, представленной на рисунке 1. В цехе ИИФ БК-2, протекает при температуре от 530 до 600 °С (оптимальная температура дегидрирования 570 °С), давлении не выше 0,65 кгс/см<sup>2</sup> в «кипящем слое» алюмохромового катализатора.

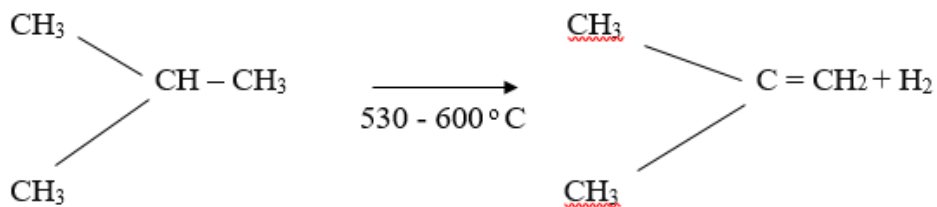


Рисунок 1- Схема процесса дегидрирования изобутана

Далее в цехе ИИФ БК-3 выделяют ИИФ (фракция изобутан–изобутиленовая – это смесь легких углеводородов  $\text{C}_3$ , изобутана, нормального бутана, изобутилена, нормальных бутиленов).

«Эксплуатационные и экономические показатели процесса дегидрирования в псевдооживленном слое зависят не только от характеристик катализатора (активность, селективность) и термодинамических условий (температура, давление), но и от гидродинамики псевдооживленного слоя в реакторном блоке. Последняя в свою очередь определяется комплексным воздействием технологических параметров процесса, структурно-механических свойств и гранулометрического состава катализатора» [9].

Наиболее распространенными катализаторами для дегидрирования изобутана являются алюмохромовые катализаторы. «Более половины мирового рынка коммерческих катализаторов дегидрирования приходится именно на них. На территории России алюмохромовые катализаторы получили широкое распространение, прежде всего, ввиду их сравнительно низкой себестоимости, хорошей активности и селективности процесса при их использовании. Наибольшее распространение в процессе дегидрирования парафиновых углеводородов приобрел алюмохромовый катализатор, где входящий в состав оксид хрома способен к активной адсорбции водорода. Однако оксид хрома в чистом виде обладает термической нестабильностью при температурах выше  $350^\circ \text{C}$ , в результате чего происходит переход в неактивный  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Благодаря использованию оксида алюминия в качестве носителя происходит стабилизация оксида хрома. Несмотря на токсическое действие шестивалентного хрома,

использование технологии дегидрирования на нем оправдывается его низкой стоимостью» [6], [19].

«Оксид алюминия с большой площадью поверхности является классическим носителем, используемым в катализаторах дегидрирования. Он обладает такими достоинствами, как высокая термостойкость, механическая прочность. Тем не менее, большинство носителей из оксида алюминия являются кислотными, и поэтому для ограничения кислотности носителей используются промоторы. Добавление щелочных металлов отравляет эти кислотные центры, подавляя образование кокса» [2].

«Катализаторы дегидрирования должны отличаться хорошей механической прочностью, селективностью, стабильностью при продолжительной работе, термической стойкостью и изготавливаться из доступного и недорогого сырья, а также обладать полной регенирируемостью» [1,7].

Производство по дегидрированию изобутана в изобутилен на «Тольяттикаучук» было запущено в 1964 году.

Рассмотрим какие катализаторы использовались ранее и применяются сейчас на ООО «Тольяттикаучук», проанализируем их достоинства и недостатки.

#### **1.1.1 Катализатор, получаемый по технологии распылительной сушки катализаторной суспензии - ИМ-2201**

Базовым катализатором процесса дегидрирования изобутана в псевдосжиженном слое на ООО «Тольяттикаучук» с начала производства выступал микросферический алюмохромовый катализатор марки ИМ-2201.

«Это порошок серо – зеленого цвета, который имеет очень непростую структуру» [11].

Внешний вид катализатора ИМ-2201 представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 - Катализатор ИМ-2201

«Получают его по технологии распыление-сушка катализаторной суспензии, для приготовления которой используют следующие компоненты: глинозем, каолин,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KOH}$ , жидкое стекло. После активации высушенного порошка при  $660\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке дымовых газов получают готовый катализатор. При использовании этой технологии получают многокомпонентные системы, которые характеризуются не очень высокой активностью и селективностью. Гранулы катализатора не обладают высокой механической прочностью что приводит к высокому расходу катализатора в процессе дегидрирования» [11,19].

Основные характеристики используемого катализатора и его химический состав представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Характеристики катализатора ИМ – 2201

| Характеристика                                     | Содержание |
|----------------------------------------------------|------------|
| Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$        | 40-60      |
| Механическая прочность, %                          | 75         |
| Насыпная масса, $\text{г}/\text{см}^3$             | 1,0-1,4    |
| Фракционный состав, мкм                            | 35         |
| Каталитические свойства на пропущенный изобутан, % | 45         |
| Каталитические свойства на разложенный изобутан, % | 85         |

Таблица 2 - Химический состав катализатора ИМ – 2201

| Наименование компонента        | Содержание, % масс |
|--------------------------------|--------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 72,5-74,0          |
| SiO <sub>2</sub>               | 9,5-10,5           |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13-14,3            |
| K <sub>2</sub> O               | 2,8-3,3            |
| CaO, MgO, Fe <sub>2</sub> O    | 1,2                |
| CrO <sub>3</sub>               | 0,8-1,8            |

Механическая прочность катализатора имеет очень важное значение. Чем ниже этот показатель, тем быстрее катализатор «выбывает из строя», что и наблюдается при использовании катализатора ИМ-2201. При этом неизбежно:

- возрастает его расход, что ведет к росту себестоимости процесса;
- снижается активность катализатора;
- увеличивается количество утилизируемого каталитического шлама, не

представляющего никакой ценности для дальнейшего технологического процесса, который складывается в шламонакопитель, а далее вывозится в шламохранилище.

Нормативное количество образования отходов представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Образование отходов алюмохромового катализатора ИМ-2201

| Наименование отходов, описание, состав, аппарат или стадия образования               | Направление использования/метод очистки или уничтожения                                                                                          | Количество образования отходов, кг/т |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Отработанный катализаторный шлам (катализатора ИМ-2201) из скрубберов установки БК-2 | Вывозится автомобильным бойлером в шламохранилище для размещения отработанного катализаторного шлама (катализатора ИМ-2201) ООО «Тольяттикаучук» | 200,1                                |
| Шлак алюмохромового катализатора ИМ-2201                                             |                                                                                                                                                  |                                      |

«Алюмохромовый катализатор ИМ-2201, используемый на первой стадии дегидрирования парафиновых углеводородов, содержит частицы с широким диапазоном размеров от 20 до 500 мкм и имеет низкие прочностные характеристики. В связи с этим происходит быстрый процесс разрушения частиц катализатора путем их дробления, сопровождаемый снижением активности катализатора, также происходит непрерывный вынос мелкой фракции. Это обуславливает необходимость подпитки системы свежим катализатором, что

приводит к большому расходу катализатора 16-20 кг/т ИИФ и ведет к еще к одному большому недостатку - повышается загрязнение окружающей среды пылью, содержащей соединения шестивалентного хрома» [4], [11]

«Для восстановления активности катализатора в течении каталитического цикла их периодически регенерируют. Хотя катализаторы восстанавливают большую часть своей активности после каждого цикла регенерации, потеря активности не является полностью обратимой. Это связано с тем, что тепло, выделяемое при сжигании кокса во время регенерации, приводит к включению хрома в каркас из оксида алюминия и, следовательно, к уменьшению количества каталитически активных частиц хрома с каждой стадией регенерации» [1], [19].

Поэтому более перспективными являются микросферические катализаторы, получаемые по технологии пропитки носителя активными компонентами.

### **1.1.2 Катализаторы, получаемые по технологии пропитки носителей активным компонентом**

К катализаторам, получаемым по технологии пропитки носителей активным компонентом (системы пропиточного типа), относятся: КДМ, АОК-73-21, КДМ-М, КДИ, КДИ-М.

В 2000 годах на «Тольяттикаучук» собирались использовать, но так и не применили смесь катализаторов ИМ-2201 и разработанный ОАО «Катализатор» и «АЛТАЙЛЮМИНОФОР» катализатор марки АОК-73-21. «Получен он был на основе продуктов термохимической активации (ТХА). АОК-73-21 хоть и обладал большей механической прочностью и активностью по сравнению с ИМ-2201, однако не нашел широкого промышленного применения из-за недостатков его гидродинамических характеристик и нестабильной воспроизводимости фазового и химического состава носителя – флешпродукта Ачинского глиноземного комбината, решение этой проблемы прокаливанием носителя при 550 °С, привело к сложности изготовления катализатора» [5].

До 2015 года дегидрирование снова проводили на катализаторе ИМ-2201.

С 2015 – 2018 года применялась смесь катализаторов КДМ (катализатор дегидрирования микросферический) и ИМ-2201. «Катализатор КДМ – это разработка Института катализа ИК СО РАН, ООО НПК «Синтез» и ЗАО «Алтай

люминофор». КДМ изготавливается методом пропитки носителя активным компонентом по технологии «Цефлар» — это технология получения алюмооксидных носителей методом центробежной термической активации (ЦТА). «Суть технологии - возможность регулировки фазового состава продукта ЦТА - промежуточного вещества при синтезе носителя. Носитель на основе продукта ЦТА обладает высокой термической стабильностью, что позволяет получить более термически стабильный катализатор, дает возможность получить активный компонент в высокодисперсном состоянии. В результате получается продукт, который обладает повышенной химической активностью, соблюдаются заданные характеристики структуры и содержания. Полученный по этой технологии катализатор имеет очень высокую термическую стойкость, оптимальный состав за счет изменения содержания оксида хрома» [35].

Технологическая схема производства КДМ представлена на рисунке 3.



Рисунок 3 –Технологическая схема получения катализатора КДМ

В результате применения данной смеси было достигнуто снижение нормы расхода катализатора в 1,5 раза. Но от данной смеси вынуждены были отказаться вследствие того, что из-за высокой механической прочности, а также абразивных свойств катализатора КДМ при ударно-механической нагрузке наблюдался рост внепланового выхода оборудования из строя, что привело к уменьшению межремонтного пробега установки.

На сегодня применяемым катализаторов является ИМ-2201.

## **1.2 Обзор разработок повышения эффективности работы катализаторов в процессе дегидрирования**

Механизм процесса дегидрирования изобутана основан на взаимодействии изобутана с активными центрами катализатора.

По мере того, как идет процесс дегидрирования, активность катализатора постепенно снижается из-за процессов обратимой и необратимой дезактивации.

«Причиной обратимой дезактивации является накопление отложений углеводородов на поверхности катализатора в результате процессов циклизации олефинов, конденсации ароматических углеводородов с образованием кокс подобных структур» [30].

«Разработка и внедрение новых технологий и катализаторов требует больших капитальных затрат и времени, а модернизация катализаторов в рамках действующего производства требует значительно меньших вложений и позволяет повысить эффективность технологии. За счет улучшения эксплуатационных свойств катализатора получаем увеличение выхода конечного продукта, экономию ресурсов, снижение себестоимости продукции» [36].

На сегодняшний день уже проведено огромное количество исследований, запатентовано методов и изобретений по важнейшему вопросу увеличения и сохранения активности катализаторов в процессах дегидрирования.

Проведем обзор патентов по выбору катализатора по повышению его активности и селективности.

В таблице 4 приведен научный патентный поиск разработок по повышению активности катализатора в реакции дегидрирования.

Таблица 4 - Патентный поиск

| Номер патента | Дата подачи               | Автор                                                                                  | Заявитель                                                                                  | Описание изобретения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Патентообладатель                                           |
|---------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 2148430       | 28.09.1999-<br>10.05.2000 | Борисова Т.В.;<br>Качкин А.В.;<br>Макаренко М.Г.;<br>Мельникова О.М.;<br>Сотников В.В. | Закрытое<br>акционерное<br>общество<br>"Катализаторная<br>компания"                        | Способ получения катализаторов для дегидрирования парафиновых углеводородов, использующихся в производстве синтетического каучука, антидетонаторов высокооктановых бензинов и других производств. Для увеличения активности и селективности алюмохромового катализатора в дегидрировании C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> -парафинов предлагается использование модификатором бора и кремния совместно с элементами из группы Zr, Ti, Fe, Ga, Co, Mo, Mn, Sn. «При введении в катализатор 5% масс. бора и 0,8 % масс. титана получается, что выход C <sub>4</sub> - непредельных углеводородов на пропущенный и разложенный изобутан увеличивается с 43% до 48,8% и с 82,6% до 87,5% соответственно. А при введении 10 % масс. кремния эти же показатели возрастают до 47% и 86% соответственно» [20]. | ЗАО<br>"Катализаторная<br>компания"                         |
| 2156233       | 04.08.1999-<br>20.12.2000 | Котельников Г.Р.;<br>Беспалов В.П.;<br>Титов В.И.;<br>Золотовский Б.П.                 | Открытое<br>акционерное<br>общество Научно-<br>исследовательский<br>институт<br>"Ярсинтез" | Предлагается катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов, включающий оксид хрома оксид щелочного металла, оксид кремния, оксид алюминия и, дополнительно, оксид бора. для того, чтобы увеличить активность и селективность катализатора, а также сократить образование кокса предлагается ввести кремний и бор. Положительный эффект бора заключается в том, что он дает возможность проведения более быстрых и полных окислительно-восстановительных реакций на катализаторе. «Так при введении 1,3 % масс. кремния и 1,5 % масс. бора в алюмохромовый катализатор, содержащий 10 % масс. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и 2,5 % масс. K <sub>2</sub> O, активность и селективность катализатора в реакции дегидрирования изобутана составит 49,0 % и до 89 % соответственно» [21];    | ОАО научно -<br>исследовательский<br>институт<br>"Ярсинтез" |

Продолжение таблицы 4

| Номер патента | Дата подачи               | Автор                                                                                       | Заявитель                                                                                             | Описание изобретения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Патентообладатель                                                                                         |
|---------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2167709       | 22.12.2000-<br>27.05.2001 | Котельников Г.Р.;<br>Беспалов В.П.;<br>Титов В.И.;<br>Золотовский Б.П.                      | Открытое<br>акционерное<br>общество Научно-<br>исследовательский<br>институт<br>"Ярсинтез"            | Изобретение относится к области катализаторов для дегидрирования парафиновых углеводородов. «Катализатор содержит оксид хрома, оксид щелочного металла, оксид алюминия и дополнительно оксид циркония и оксид бора при следующем содержании компонентов, масс. %: $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - 10-25; $\text{Me}_2\text{O}$ - 0,5-2,0; $\text{ZrO}_2$ - 0,5-2,0; $\text{B}_2\text{O}_3$ - 0,1 - 1,0; $\text{Al}_2\text{O}_3$ - остальное, где Me - щелочной металл». Катализатор может также содержать 0,5-1,5 масс. % оксида кремния. «В качестве оксида щелочного металла катализатор предпочтительно содержит оксид калия. Катализатор обладает высокой активностью при небольшом количестве побочных реакций» [22]. | ОАО научно -<br>исследовательский<br>институт<br>"Ярсинтез"                                               |
| 2176157       | 04.12.2000-<br>27.11.2001 | Котельников Г.Р.;<br>Титов В.И.; Лаврова<br>Л.А.                                            | Открытое<br>акционерное<br>общество Научно-<br>исследовательский<br>институт<br>"Ярсинтез"            | Предлагается носитель для катализаторов, включающий оксид алюминия, оксид кремния и соединение модифицирующего металла, содержащий в качестве соединения модифицирующего металла оксид свинца. «Описано использование совместно в качестве модификаторов: кремния, бора, свинца. Результатом введения $\text{SiO}_2$ - 1 % масс, $\text{PbO}$ - 0,7 % масс, $\text{B}_2\text{O}_3$ - 1,1 % масс. в алюмохромовый катализатор, содержащий 20 % масс. $\text{Cr}_2\text{O}_3$ и 1,5 % масс. $\text{K}_2\text{O}$ . В результате: выход $\text{C}_4$ -непредельных углеводородов на пропущенный и разложенный изобутан составит 51,9% и 92,7 % соответственно» [23].                                                    | ОАО научно -<br>исследовательский<br>институт<br>"Ярсинтез"                                               |
| 2256499       | 17.05.2004-<br>20.07.2005 | Пахомов Н.А.;<br>Тихов С.Ф.; Буянов<br>Р.А.; Бабенко В.С.;<br>Садыков В.А.;<br>Дятлова Ю.Н. | Институт катализа<br>им. Г.К.Борескова<br>Сибирского<br>отделения<br>Российской<br>Академии наук (RU) | Описан катализатор, содержащий в своем составе оксид хрома, щелочной металл, нанесенные на носитель, носитель - композитный материал, включающий оксид алюминия и алюминий, при этом доля пор размером более 0,1 мкм в общем объеме открытых пор носителя, равном 0,10-0,88 см <sup>3</sup> /г носителя, составляет 10,0-88,5%. «Технический эффект - повышение активности и селективности катализатора за счет использования катализатора на основе носителя, имеющего достаточно большую долю пор большого размера при сохранении высокой кажущейся прочности гранул» [24].                                                                                                                                        | Институт катализа<br>им. Г.К. Борескова<br>Сибирского<br>отделения<br>Российской<br>Академии наук<br>(RU) |

Продолжение таблицы 4

| Номер патента | Дата подачи           | Автор                                                                                                                                                         | Заявитель                                                   | Описание изобретения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Патентообладатель                                           |
|---------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 2271248       | 15.03.2005-10.03.2006 | Борисова Т.В.                                                                                                                                                 | Открытое акционерное общество "Катализатор"                 | Описана разработка носителя для катализаторов на основе кислородсодержащего соединения алюминия с определенным химическим составом, морфологическими, текстурными свойствами, обладающего повышенной способностью к взаимодействию с компонентами катализаторов, а также с определенными размерами частиц, с использованием которого получают катализаторы высокой прочности, активности и стабильности. «Поставленная задача решается с помощью носителя микросферического для катализаторов, включающего кислородсодержащее соединение алюминия формулы $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ » [25].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                             |
| 2318593       | 17.11.2006-10.03.2008 | Алдошин С.М.;<br>Балихин И.Л.;<br>Берестенко В.И.;<br>Диденко Л.П.;<br>Домашнев И.А.;<br>Колесникова А.М.;<br>Куркин Е.Н.;<br>Савченко В.И.;<br>Троицкий В.Н. | Институт проблем химической физики Российской академии наук | Описан способ получения алюмохромового катализатора для дегидрирования парафиновых углеводородов и катализатор, полученный этим способом, который включает приготовление смеси насыщенного раствора водорастворимых солей хрома и алюминия, нагрев смеси до температуры 80-90°C, осаждение алюмохромового гидроксида пропусканием через насыщенный раствор газообразного аммиака до pH раствора 9,5-10, высушивание образовавшейся суспензии гидроксидов при 100-120°C и последующее прокаливание порошка при температуре не выше 550°C в течение не более 5 часов при этом исходные компоненты берут в таких количествах, чтобы обеспечить после прокаливания состав катализатора в пересчете на оксиды, масс. %: оксиды хрома 10-30, оксид алюминия - остальное. «Катализатор, полученный указанным способом, содержит смесь оксидов хрома (VI), хрома (III) и оксид алюминия при следующем соотношении, масс. %: смесь оксидов хрома 10-30 и оксид алюминия - остальное, при этом содержание оксида хрома (VI) в смеси составляет не менее 20 масс. %. Технический результат - упрощение способа получения катализатора, повышение его активности и степени селективности при дегидрирования парафиновых углеводородов» [26]. | Институт проблем химической физики Российской академии наук |

# Продолжение таблицы 4

| Номер патента | Дата подачи               | Автор                                                             | Заявитель                                                                                                   | Описание изобретения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Патентообладатель                                                                         |
|---------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2539300       | 10.01.2014-<br>20.01.2015 | Каримов О.Х.;<br>Касьянова Л.З.;<br>Даминев Р.Р.;<br>Каримов Э.Х. | "Уфимский<br>государственный<br>нефтяной<br>технический<br>университет" (RU)                                | Разработан способ получения высокоэффективного алюмохромового катализатора с использованием СВЧ-излучения. «Благодаря воздействию сверхвысокочастотного поля на стадиях пропитки алюмооксидного носителя и сушки катализатора получают более высокие показатели процесса дегидрирования, где выход и селективность олефинов повышается на 4,3 % и 3,8 % соответственно». Такой модифицированный катализатор предпочтительно использовать для дегидрирования изобутана. [27]                                                                                                                 | "Уфимский<br>государственный<br>нефтяной<br>технический<br>университет"<br>(RU)           |
| 2627667       | 30.11.2016-<br>09.08.2017 | Бугрова Т.А.;<br>Салаев М.А.;<br>Мамонтов Г.В.                    | Бугрова Т.А.;<br>Салаев М.А.;<br>Мамонтов Г.В.                                                              | В этом методе предложено использование в качестве носителя диоксида циркония, который позволяет создать на его основе катализаторы, которые обладают высокой активностью и селективностью. Согласно изобретению, катализатор синтезируют пропиткой нано структурированного оксида циркония водным раствором, содержащим заданное количество $\text{Cr}_2\text{O}_3$ и растворимой соли калия и/или натрия, с последующей сушкой и прокалкой при 600 °С. Катализатор отличается тем, что массовое содержание оксида хрома в расчёте на $\text{Cr}_2\text{O}_3$ составляет не более 6 % [28]. | Бугрова Т.А.;<br>Салаев М.А.;<br>Мамонтов Г.В.                                            |
| 2746425       | 15.09.2020-<br>13.04.2021 | Комаров С. М.<br>Харченко А. С.<br>Крейкер А. А.                  | Акционерное<br>общество<br>"Специальное<br>конструкторско-<br>технологическое<br>бюро "Катализатор"<br>(RU) | Повышение активности катализатора за счет повышения эффективности регенерации катализатора. Описан способ регенерации алюмохромового катализатора и регенератор для его осуществления в процессах дегидрирования парафиновых углеводородов C3-C5 с кипящим слоем [29].                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | АО"Специально<br>е<br>конструкторско-<br>технологическое<br>бюро<br>"Катализатор"<br>(RU) |

Можно сделать вывод, что лучшими являются катализаторы носителем которых является оксид алюминия с нанесенным на него активным оксидом хрома. В качестве носителей хромовых катализаторов также могут быть использованы оксиды кремния, циркония, титана, церия, магния, алюмоцинковая и алюмомagneзиевая шпинели и другие соединения. Преимущества алюмооксидного носителя по сравнению с вышеуказанными носителями заключаются в высокой удельной поверхности, теплостойкости, механической прочности.

### **1.3 Предложение по улучшению процесса дегидрирования цеха ИИФ БК-2 ООО «Тольяттикаучук» за счет замены катализатора**

Активность и избирательность действия катализаторов — это основные факторы, которые определяют эффективность процесса в целом.

«Для того, чтобы улучшить характеристики катализатора, термическую стабильность и прочностные свойства в состав катализатора вводятся модификаторы. Друг от друга их можно различить по тому, как они действуют на определенные свойства катализатора:

- повышают термическую стабильность алюмохромового катализатора;
- увеличивают селективность катализатора в реакции дегидрирования;
- увеличивают дегидрирующую активность катализатора» [10].

В настоящее время уже разработаны и внедряются высокоэффективные каталитические системы с кристаллизационными контактами (пропиточные катализаторы) для реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Принципиальное различие всех катализаторов пропиточного типа заключается в технологии получения носителя» [16].

«Лабораторные исследования и опытно-промышленная апробация в производственных условиях ООО «Катализ», совместно с ПАО «Нижекамскнефтехим» по формированию свойств катализаторов, а также их испытанию, привели к созданию новой модификации катализатора КДИ – КДИ-М

(катализатор дегидрирования модифицированный), который также является алюмохромовым, модифицированный  $\text{SiO}_2$ . «Было установлено, что  $\text{SiO}_2$  в катализаторе распределяется по поверхности в форме фрагментов оксида кремния и повышает ее общую кислотность за счет образования дополнительных кислотных центров слабых и средней силы с уменьшением количества сильных центров. При этом увеличивается содержание соединений Cr (III) за счет уменьшения концентрации соединений Cr (IV)» [15].

«КДИ-М обладает более высокими износостойкими показателями и эффективнее по сравнению с ИМ-2201 и в 3,5 раза меньшей абразивной активностью в сравнении с катализаторами АОК и КДМ. В катализаторе КДИ и его усовершенствованном аналоге КДИ-М используется носитель, получаемый методом последовательной термогидротермальной обработки гиббсита» [16]. Изготовлен катализатор гидротермальным синтезом бемитного носителя последовательным двухстадийным методом:

- термическое разложение агломератов гиббсита;
- дальнейшая гидротермальная обработка.

Схема получения катализатора КДИ-М представлена на рисунке 4.

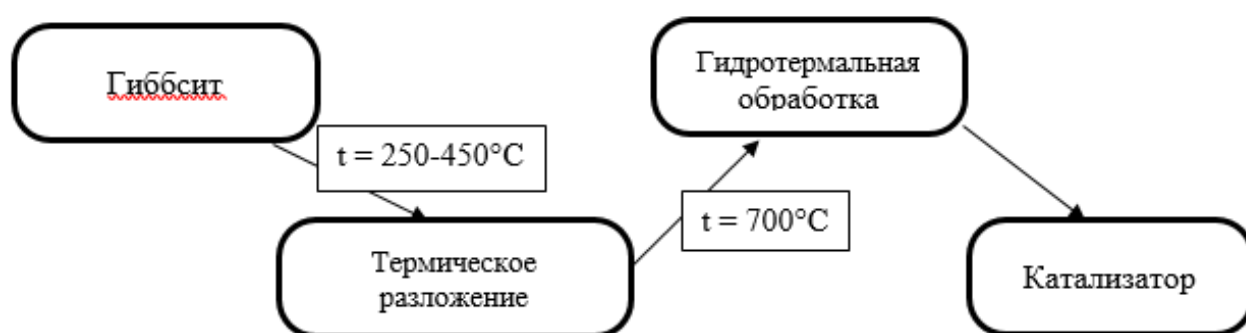


Рисунок 4 – Технологическая схема получения катализатора КДИ-М

Преимущество КДИ-М перед ИМ-2201 в структуре катализатора. Переход от коагуляционной к кристаллизационной структуре позволил уменьшить скорость разрушения и истирания частиц катализатора.

На рисунке 5 показаны скорость разрушения и истирание частиц катализатора КДИ-М в сравнении с катализатором ИМ-2201.

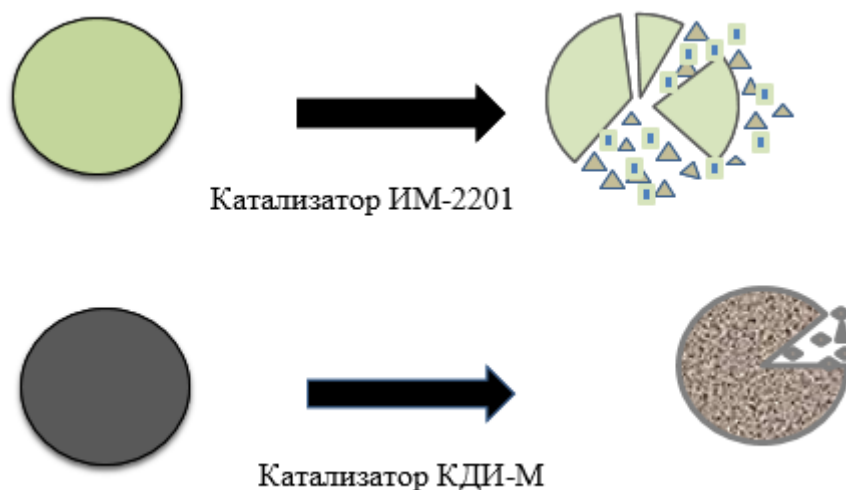


Рисунок 5 – Скорость разрушения и истирания частиц катализаторов ИМ-2201 и КДИ-М в сравнении

Были проведены промышленные испытания, основные сравнительные характеристики и конкурентные преимущества катализатора КДИ-М представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Основные сравнительные характеристики и конкурентные преимущества катализатора КДИ-М

| Показатели                                 | ИМ-2201 | КДИ-М | АОК-73-21 | КДИ-М |
|--------------------------------------------|---------|-------|-----------|-------|
| Выход изобутилена, %                       | 40      | 49    | 45        | 48    |
| Селективность, %                           | 84      | 90    | 86        | 87    |
| Стойкость к истиранию, %                   | 50      | 77    | 70        | 75    |
| Конверсия, %                               | 41,8    | 51    | 45        | 46    |
| Абразивность, %                            | 5       | 6     | 20        | 22    |
| Норма расхода на 1 т готовой продукции, кг | 16-20   | 11    | 10        | 9,5   |

Также промышленные испытания катализатора, показали его высокую стабильность во времени при процессе дегидрирования.

На рисунке 6 можно увидеть, что спустя 10000 часов работы конверсия не уменьшилась ниже 50%.

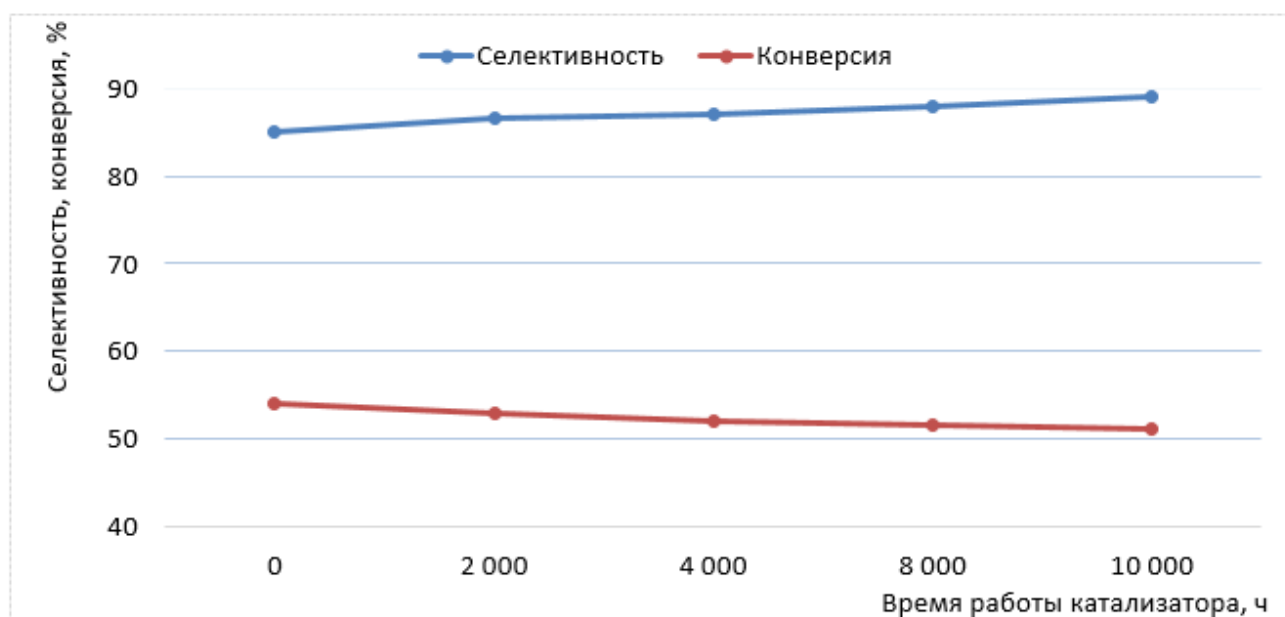


Рисунок 6 – Изменение селективности и конверсии катализатора КДИ-М в зависимости от времени работы при дегидрировании изобутана

Таким образом, если заменить катализатор ИМ-2201 на катализатор КДИ-М, снизится норма расхода, что даст возможность снизить себестоимость процесса дегидрирования. Селективность процесса увеличится 1-4 % масс, что приведет к увеличению выхода конечного продукта.

«Результат проведенных испытаний также показал, что замена катализатора ИМ-2201 на КДИ-М позволит снизить интенсивность образования мелкой фракции» [29].

#### **1.4 Предложение замены котла-утилизатора для увеличения энергоэффективности использования вторичных энергоресурсов в процессе дегидрирования цеха ИИФ БК-2 ООО «Тольяттикаучук»**

Сегодня аспект защиты окружающей среды приобретает все большее значение, требования к условиям эксплуатации, стали все более жесткими, поэтому

выработка вторичных энергоресурсов (ВЭР), стала неотъемлемой частью любого процесса. Значительная экономия топливно-энергетических ресурсов в процессе дегидрирования на ООО «Тольяттикаучук» может быть достигнута при более широком вовлечении вторичных энергоресурсов, особенно при их использовании в высокотемпературных технологических процессах.

Тепло в виде пара, горячей воды или дымовых газов выбрасывается в окружающую среду практически в любом производственном цикле. Одним из рациональных направлений использования ВЭР является применение систем утилизации теплоты, в которые входят котлы-утилизаторы (КУ).

«Эффективность использования теплоты отходящих газов в котлах-утилизаторах зависит от температуры отходящих газов, тепловой мощности и режима поступления газов в теплоиспользующую установку. Котел-утилизатор используют для того, чтобы избавиться от отходов, при этом используя энергию, которая могла бы быть просто потрачена без толку. Обычно промышленные предприятия избавляются от газов, просто выбрасывая их в атмосферу. При этом газы могут иметь такую высокую температуру, которая позволяет использовать их энергию для работы котла-утилизатора. Котлы способствуют эффективному использованию топлива, и при этом выполняют свою функцию. Особенность котла-утилизатора в том, что он работает на тепле, которое вырабатывается от других технологических процессов» [7], [10]. Принцип работы котла-утилизатора заключается в использовании энергии тепла, выделению которой способствуют промышленные технологические процессы. Когда в состав газов, на которых работает котел, входят химические составляющие, то их сжигают. Котел утилизации – это прибор, который способствует генерации энергии в виде горячей воды, нагретого пара или потока воздуха.

«Расчёт котлов-утилизаторов производится, исходя из параметров: количество сжигаемого топлива и температура горючих газов на выходе. Описание данных показателей определяет производитель техники во время испытаний. тепловой расчет котла-утилизатора помогает выбрать нужную конструкцию и форму агрегата, определить необходимую площадь поверхности, отдающей

полезную энергию теплоносителю. Чем меньше разница температур между горючими газами и водой, тем эффективнее работают котлы-утилизаторы» [8].

«Технологическая схема котла выглядит следующим образом: стальной корпус, пучок жаропрочных трубок, нагревательные и испарительные поверхности, штуцеры, подающие питательную воду, система, предназначенная для отвода ненужных газов. Количество вырабатываемого пара зависит от объема газа, который сжигается. При сжигании газа образуется большое количество теплоты, используемое для создания пара из воды» [37].

На сегодня, действующий котел-утилизатор (Т16) в цехе БК-2 ООО «Тольяттикаучук» производит 4,5-5,0 т/пара в час. Предложение по замене действующего котла-утилизатора состоит в том, чтобы произвести расчет и подбор теплообменника для охлаждения газов регенерации с целью получения не менее 7,5 т/час пара.

Для замены примем кожухотрубчатый теплообменник (ТО) с неподвижными трубными решетками. «Кожухотрубчатые ТО обладают рядом достоинств. Они отлично переносят перепады температур и выдерживают существенные нагрузки. Помимо этого, они высокоэффективны и износоустойчивы. Бесперебойно работают на протяжении многих лет. Способны бесперебойно работать в агрессивных средах, стоят дешевле многих аналогов» [3]. Такие теплообменники наиболее распространены в химической промышленности (75% всех применяемых ТО). «Отличительной особенностью является то, что теплообменные трубы жестко скреплены с трубными решетками, которые в свою очередь, приварены к внутренней стенке корпуса. В связи с этим исключена возможность взаимных перемещений труб и кожуха; поэтому аппараты этого типа называют еще теплообменниками жесткой конструкции» [3].

Схема теплообменника с неподвижными трубными решетками приведена на рисунке 7. В кожухе 1 размещен трубный пучок, теплообменные трубы 2 которого развальцованы в трубных решетках 3. Трубная решетка жестко соединена с кожухом. С торцов кожух аппарата закрыт распределительными камерами 4 и 5.

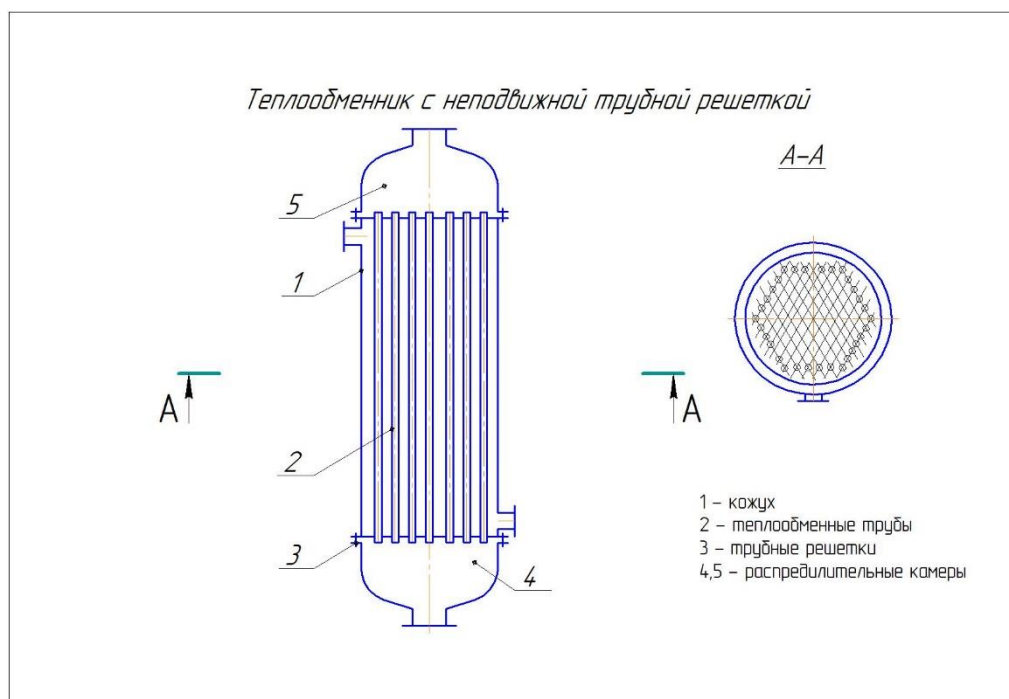


Рисунок 7 - Схема котла-утилизатора

Кожух и камеры соединены фланцами. Для подвода и отвода рабочих сред (теплоносителей) аппарат снабжен штуцерами. Один из теплоносителей в этих аппаратах движется по трубам, другой – в межтрубном пространстве, ограниченном кожухом и наружной поверхностью труб.

### 1.5 Краткая характеристика технологического процесса

Процесс дегидрирования изобутана в ИИФ на ООО «Тольяттикаучук» происходит протекает при температуре от 530 до 600 °С, давлении не выше 0,65 кгс/см<sup>2</sup> в «кипящем слое» алюмохромового катализатора ИМ-2201М.

Принципиальная схема дегидрирования изобутана в цехе ИИФ БК-2 представлена на рисунке А.1 Приложение А.

Технологический процесс осуществляется следующим образом:

«Сырьем установки каталитического дегидрирования изобутана является техническая изобутановая фракция, представляющая собой смесь свежей (изобутан-сырец) и рециркулирующей (изобутан – возвратная фракция)

изобутановых фракций. «Состав этих фракций принимается по производственным данным, определяется он эффективностью применяемых методов разделения» [31].

Вода, образующаяся в результате реакции, является ядом катализатора, поэтому катализатор до подачи в реактор должен быть освобожден от воды. Десорбция воды из пор катализатора и с его поверхности осуществляется азотом.

«Изобутановая фракция (сырец) и изобутановая фракция (возврат) отдельными потоками из отделения Д-1а или отделения И-1 поступают на установку БК-2. После смешения потоков изобутановая фракция (шихта) поступает в сепаратор О-2. Далее шихта идет в испарители Т-3/1,2, в которых за счет конденсации водяного пара происходит испарение жидкости. Затем пары возвращаются в сепаратор О-2, где отделяются от капель унесенной жидкости. Далее углеводородные пары проходят в закалочные змеевики реактора, в которых их нагревают до температуры от 200 ° С до 300 ° С, при этом охлаждается контактный газ, выходящий из «кипящего» слоя реактора. В следствие этого предотвращается крекинг целевого продукта» [14].

«Из закалочных змеевиков реактора пары углеводородов направляются в трубчатую печь Пч-4, где они нагреваются до температуры от 450 ° С до 570 ° С дымовыми газами, образовавшимися при сгорании природного газа. Природный газ, который в качестве топлива подается в трубчатую печь, прошел до этого сепаратор О-87, где отделили жидкость, и подогреватель Т-102, где он был нагрет до температуры 120 ° С. Нагрели его водяным паром, который подается в пространство между труб. Также можно подать пары изобутана в печь и минуя змеевики закалки» [31].

«Трубчатая печь Пч-4 оснащена двумя змеевиками, дымовой газ омываетдвигающиеся по змеевикам пары изобутана и далее, выбрасывается в атмосферный воздух. До того, как печь разожжена, подается азот (ингаз), чтобы продуть пространство внутри печи» [32]. Далее, подогретые до заданной температуры, пары изобутана поступают в реактор Р-5, в котором происходит противоток паров изобутана, поднимающегося вверх и катализатора, который стекает по десяти секционным решеткам вниз. При контакте и происходит процесс дегидрирования.

Азот поступает на установку БК-2 для подачи в Р-5 во время горячей циркуляции. Для равномерного распределения катализатора по сечению реактора, под змеевиками заделки, установлен отбойник, из которого катализатор поступает на верхнюю секционирующую решетку.

«Контактный газ, пройдя двухступенчатые циклоны, расположенные в верхней части реактора, очищается от катализаторной пыли, увлекаемой контактным газом, направляется в трубное пространство котла-утилизатора Т-7, где охлаждается за счет испарения водяного конденсата, подаваемого в межтрубное пространство. Катализаторная пыль по мере накопления через стояки циклонов ссыпается на верхние решетки реактора» [17].

При прохождении контактного газа через Т-7 мелкодисперсная катализаторная пыль оседает на стенках трубок котла, что снижает теплопередачу и завышает температуру газа. Для очистки трубок от катализаторной пыли имеется возможность подачи горячего катализатора из линии перетока в поток контактного газа в головку котла-утилизатора.

«Из котла-утилизатора Т-7 контактный газ поступает в скруббер С-8, орошаемый водой, для отмывки от катализаторной пыли и охлаждения до температуры не более 55 °С, после чего направляется на технологические нужды БК-2. Котел-утилизатор Т-7 предназначен для выработки пара из парового конденсата, используя тепло отходящего контактного газа.

Пар из заводской сети установка БК-2 принимает только при разогреве реакторного блока при пуске. При работе и горячей циркуляции используется пар, вырабатываемый в котле-утилизаторе. На питание котла подается конденсат, при его отсутствии используется умягченная вода» [31].

Насосом из емкости водяной конденсат, образующийся в результате использования тепла контактного газа, через сборник пара, в котле-утилизаторе Т-7 испаряясь, образует вторичный пар, который используется на технологические нужды БК-2, БК-3.

«В процессе дегидрирования катализатор циркулирует в кипящем слое между реактором и регенератором, тепло выжигания кокса используется для эндотермической реакции дегидрирования» [31].

«Как только происходит контакт паров с катализатором, начинается процесс дегидрирования. Для сохранения температуры кипящего слоя (не выше 600 °С) подают газ на транспортировку катализатора, изменяя количество циркулирующего катализатора и зазор открывания заслонок на линии.

«По мере того, как идет процесс дегидрирования изобутана, начинают происходить помимо основной реакции и побочные (откладывается кокс на катализаторе).

Кокс откладывается на поверхности катализатора и в его порах, снижая его каталитическую активность. Для того чтобы ее восстановить он проходит регенерацию в регенераторе Р-14. Это сложный процесс восстановления активности, укладывается в три стадии:

- выжиг кокса с поверхности катализатора;
- окисление катализатора (хрома);
- восстановление активности катализатора (переход  $\text{Cr}^{6+}$  в  $\text{Cr}^{3+}$ )» [33].

Тепла, выделяемого при сгорании кокса, недостаточно для обеспечения необходимой температуры катализатора, поэтому в различные части регенератора Р-14 подаются воздух, азот, топливный газ для сжигания кокса, восстановления активности катализатора. Восстановленный катализатор из регенератора подается в реактор. «Катализатор, который поступил в верхнюю часть регенератора в псевдо-сжиженном состоянии, стекает по решеткам, навстречу потоку воздуха, который подается в нижнюю часть регенератора через распределительное устройство. Для того, чтобы восполнять потери катализатора предоставлены три контейнера. В двух из них находится свежий катализатор, а в третий сбрасывается уже отработанный и не подлежащий восстановлению катализаторный шлам, который далее вывозится на полигон захоронения» [18].

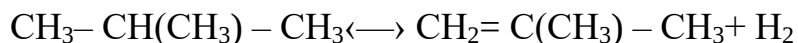
«Газы регенерации, которые образуются при выжигании кокса, топлива, по восстановлению катализатора проходят две ступени циклонов, они находятся в

верхней части регенератора, там удаляется катализаторная пыль. Пойманная в циклонах пыль накапливаясь ссыпается через стояки циклонов на верхнюю решетку регенератора. Далее газы регенерации направляются в трубное пространство котла-утилизатора Т-16 (давлением до 1,2 Мпа, паропроизводительностью 2,5-3,0 т/час), там охлаждаются подаваемым в межтрубное пространство котла-утилизатора водяным конденсатом за счет его испарения. Проходя котел-утилизатор Т-16, мелкодисперсная катализаторная пыль осаждается на стенках трубок котла, вызывая тем самым снижение теплопередачи и завышение температуры газа. Подачи небольшого количества горячего катализатора из линии перетока в поток газа регенерации в головку котла-утилизатора Т-16, тем самым очищая трубки котла от катализаторной пыли. Пар из паросборника О-81 поступает через регулятор давления в коллектор вторичного пара для использования его на технологические нужды установки БК-3. Из котла-утилизатора Т-16 газы регенерации поступают в скруббер С-17, где происходит их охлаждение и полная очистка от катализаторной пыли. После скруббера С-17 газы регенерации сбрасываются в атмосферу. Сброс газов регенерации после гидрозатвора производится в атмосферу через скруббер С-17» [32].

Контактный газ установки БК-2 с давлением не выше 0,4 кгс/см<sup>2</sup> и температурой не выше 55° С, представляющий собой смесь продуктов дегидрирования изобутана, поступает на установку БК-3 для выделения из него изобутан-изобутиленовой фракции.

## 2 Расчетная часть

Получение изобутилена из изобутана методом каталитического дегидрирования осуществляется по реакции:



Промежуточным продуктом при получении изобутилена является изобутан-изобутиленовая фракция (ИИФ). Процесс дегидрирования изобутана и выделения ИИФ происходит в цехах БК-2 и БК-3 соответственно.

«Материальный баланс непрерывного производства рассчитывается на часовую выработку продукта (в производстве ИИФ баланс рассчитывается на выработку изобутилена во фракции ИИФ). Расчет сырья начинается с конечной стадии процесса» [12].

Схема материальных потоков представлена на рисунке А.2 Приложение А.

### 2.1 Расчет материального баланса существующего процесса дегидрирования изобутана в присутствии катализатора ИМ-2201

«На основе схемы материальных потоков и выполненного материального расчета можно проводить технологические расчеты, необходимые для оценки экономической эффективности процесса» [13].

Исходные данные для расчета [31]:

Таблица 6 - Нормы технологического режима процесса дегидрирования изобутана

| Наименование параметра                                         | Норма       | Обоснование границ регулирования параметра                  |
|----------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------|
| Подача изобутановой фракции, т/час                             | 21-40       | Диапазон загрузок определяется проектным расчетом реактора. |
| Выход изобутилена на пропущенный изобутан в контактном газе, % | Не менее 40 | Граница определяется расходными нормами энергоресурсов.     |
| Выход изобутилена на разложенный изобутан, %                   | Не менее 80 | Граница определяется расходной нормой сырья.                |

Продолжение таблицы 6

| Наименование параметра                                                                                                                                                                                                                                                        | Норма                                                                                          | Обоснование границ регулирования параметра                                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Подача природного газа на восстановление и транспорт катализатора, м <sup>3</sup> /час                                                                                                                                                                                        | Не менее 100                                                                                   | Данная граница установлена для выдерживания каталитических свойств регенерированного катализатора на нормируемом уровне. |
| Подача азота на десорбцию продуктов восстановления, м <sup>3</sup> /час                                                                                                                                                                                                       | Не менее 300                                                                                   |                                                                                                                          |
| Изобутановая фракция (шихта):<br>Полный состав, % масс.<br>в том числе:<br>- сумма легких углеводородов C <sub>2</sub><br>- сумма легких углеводородов C <sub>3</sub><br>- сумма легких углеводородов C <sub>5</sub><br>- изобутан<br>- нормальный бутан<br>- сумма бутиленов | Не нормируется<br>Не более 1,3<br>Не более 0,01<br>Не менее 82<br>Не более 2,0<br>Не более 0,5 |                                                                                                                          |
| Контактный газ<br>Полный состав, % масс.<br>в том числе:<br>- изобутилен<br>- сумма легких углеводородов до C <sub>3</sub> включительно                                                                                                                                       | Не нормируется<br><br>Не менее 36,0<br><br>Не более 13,0                                       |                                                                                                                          |

Производительность Р-5 = 100 тыс. тонн в год изобутилена (П).

Норма расхода катализатора ИМ-2201 составляет 16-20 кг/т изобутилена.

Ежемесячный расход катализатора ИМ-2201 составляет 147 тонн (1764 т/год). Количество постоянно циркулирующего катализатора в системе 200 тонн.

Исходный состав поступающей шихты представлен в таблице 7.

Соотношение свежей и возвратной фракции изобутана составляет 1:2.

Таблица 7 - Состав исходной смеси (шихты) согласно регламенту цеха

| Компоненты             | Изобутан-ректификат, % масс | Изобутан-возврат, % масс |
|------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Фракция C <sub>3</sub> | 0,32                        | 0,54                     |
| Изобутан               | 98,15                       | 83,06                    |
| Изобутилен             | 0,47                        | 14,77                    |
| Н-бутан                | 0,6                         | 1,01                     |
| Н-бутилен              | 0,46                        | 0,51                     |
| Бутадиен               |                             | 0,09                     |
| Фракция C <sub>5</sub> |                             | 0,02                     |

Состав контактного газа на выходе из Р-5 представлен в таблице 8

Таблица 8 - Состав контактного газа согласно регламенту цеха

| Компоненты                   | Контактный газ, % масс |
|------------------------------|------------------------|
| Водород                      | 1,71                   |
| Метан                        | 2,77                   |
| СО                           | 0,79                   |
| СО <sub>2</sub>              | 0,63                   |
| Азот                         | 2,42                   |
| Фракция C <sub>2</sub>       | 0,39                   |
| Фракция C <sub>3</sub>       | 3,54                   |
| Изобутан                     | 46,79                  |
| Изобутилен                   | 39,4                   |
| Н-бутан                      | 0,51                   |
| Н-бутилен                    | 0,54                   |
| Бутадиен                     | 0,04                   |
| Т.О. (C <sub>5</sub> и выше) | 0,42                   |

Природный газ, согласно регламенту цеха, подается в количестве 310 кг/ч.

Состав поступающего природного газа представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Состав поступающего природного газа

| Компоненты                   | Природный газ, % масс |
|------------------------------|-----------------------|
| Метан                        | 95,75                 |
| CO <sub>2</sub>              | 0,17                  |
| Азот                         | 0,72                  |
| Фракция C <sub>2</sub>       | 2,32                  |
| Пропан                       | 0,74                  |
| Изобутан                     | 0,12                  |
| Н-бутан                      | 0,12                  |
| Т.О. (C <sub>5</sub> и выше) | 0,06                  |
| Итого                        | 100,00                |

Рассчитаем эффективное время работы оборудования в год по формуле (1):

$$T_{\text{эф}} = (T_{\text{кал}} - T_{\text{кап}}) \cdot 24 \quad (1)$$

где  $T_{\text{кал}}$ ,  $T_{\text{кап}}$  – количество календарных дней в году и дней, отведенных на капитальный ремонт.

Результат расчета по формуле (1):

$$T_{\text{эф}} = (365 - 20) \cdot 24 = 8280 \text{ ч/год}$$

Часовую производительность по изобутилену рассчитаем по формуле (2):

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{\Pi}{T_{\text{эф}}}, \text{ кг/ч} \quad (2)$$

Результат расчета по формуле (2):

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{100000000}{8280} = 12077,29 \text{ кг/ч}$$

Составим пропорцию (3), чтобы вычислить количество  $i$ -го компонента контактного газа, который образовался при дегидрировании, используя данные таблицы 10:

$$G_i = \frac{G_{\text{изобутилен}} \cdot C_i}{C_{\text{изобутилен}}} \quad (3)$$

где  $G_i$  - массовый расход  $i$ -го компонента контактного газа, кг/ч;

$C_{\text{изобутилен}}$ ,  $C_i$  - % масс изобутилена и  $i$ -го компонента в контактном газе.

Мольный расход  $i$ -го компонента контактного газа рассчитаем по формуле (4):

$$g_i = \frac{G_i}{M_i}, \frac{\text{кмоль}}{\text{час}} \quad (4)$$

где  $g_i$  - мольный расход;

$M_i$  - масса  $i$ -го компонента контактного газа, кмоль/ч.

Результаты расчета по формулам (3,4) представлены ниже:

$$G_{\text{водорода}} = \frac{12077,29 \cdot 1,71}{39,4} = 524,17 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{водорода}} = \frac{524,17}{2} = 262,08 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{метана}} = \frac{12077,29 \cdot 2,77}{39,4} = 849,09 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{метана}} = \frac{849,09}{16} = 53,07 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{CO}} = \frac{12077,29 \cdot 0,79}{39,4} = 242,16 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CO}} = \frac{242,16}{28} = 8,65 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{12077,29 \cdot 0,63}{39,4} = 193,11 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{CO}_2} = \frac{193,11}{44} = 4,39 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{азот}} = \frac{12077,29 \cdot 2,42}{39,4} = 741,80 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{азот}} = \frac{741,80}{14} = 52,99 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{C}_2} = \frac{12077,29 \cdot 0,39}{39,4} = 119,55 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{C}_2} = \frac{119,55}{29} = 4,12 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{C}_3} = \frac{12077,29 \cdot 3,54}{39,4} = 1085,12 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{C}_3} = \frac{1085,12}{43} = 25,24 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{изобутан}} = \frac{12077,29 \cdot 46,79}{39,4} = 14342,55 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{изобутан}} = \frac{14342,55}{58} = 247,29 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{нбутан}} = \frac{12077,29 \cdot 0,51}{39,4} = 156,33 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{нбутан}} = \frac{156,33}{58} = 2,69 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{нбутилен}} = \frac{12077,29 \cdot 0,54}{39,4} = 165,53 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{нбутилен}} = \frac{165,53}{56} = 2,96 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{бутадиен}} = \frac{12077,29 \cdot 0,04}{39,4} = 12,26 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{бутадиен}} = \frac{12,26}{54} = 0,23 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{C}_5} = \frac{12077,29 \cdot 0,47}{39,4} = 144,07 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{C}_5} = \frac{144,07}{72} = 2,00 \text{ кмоль/ч}$$

Результаты расчетов занесем в таблицу 10.

Таблица 10 - Количество и состав контактного газа

| Компоненты                   | % масс | Кг/ч     | M <sub>i</sub> , кг/моль | g <sub>i</sub> , кмоль/ч |
|------------------------------|--------|----------|--------------------------|--------------------------|
| Водород                      | 1,71   | 524,17   | 2                        | 262,08                   |
| Метан                        | 2,77   | 849,09   | 16                       | 53,07                    |
| СО                           | 0,79   | 242,16   | 28                       | 8,65                     |
| СО <sub>2</sub>              | 0,63   | 193,11   | 44                       | 4,39                     |
| Азот                         | 2,42   | 741,80   | 14                       | 52,99                    |
| Фракция С <sub>2</sub>       | 0,39   | 119,55   | 29                       | 4,12                     |
| Фракция С <sub>3</sub>       | 3,54   | 1085,12  | 43                       | 25,24                    |
| Изобутан                     | 46,79  | 14342,55 | 58                       | 247,29                   |
| Изобутилен                   | 39,4   | 12077,29 | 56                       | 215,67                   |
| Н-бутан                      | 0,51   | 156,33   | 58                       | 2,69                     |
| Н-бутилен                    | 0,54   | 165,53   | 56                       | 2,96                     |
| Бутадиен                     | 0,04   | 12,26    | 54                       | 0,23                     |
| Т.О. (С <sub>5</sub> и выше) | 0,47   | 144,07   | 72                       | 2,00                     |
| Итого                        | 100,00 | 30653,03 |                          | 881,38                   |

Теперь, зная, что природный газ, согласно регламенту цеха, подается в количестве 310 кг/ч, рассчитаем количество каждого его компонента, по формуле (5).

$$G_i = \frac{G_{\text{прир.газ}} \cdot C_i}{C_{\text{прир.газ}}}, \text{ кг/ч} \quad (5)$$

где  $G_i$  – массовый расход  $i$ -го компонента в природном газе, кг/ч;

$C_i$  - % масс  $i$ -го компонента в природном газе, %;

$G_{\text{прир.газ}}$  – массовый расход природного газа, кг/ч;

$C_{\text{прир.газ}}$  - % масс природного газа, %.

Результаты расчета по формуле (5):

$$G_{\text{метана}} = \frac{310 \cdot 95,75}{100} = 296,83 \text{ кг/ч}$$

$$G_{CO_2} = \frac{310 \cdot 0,17}{100} = 0,53 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{азота}} = \frac{310 \cdot 0,72}{100} = 2,23 \text{ кг/ч}$$

$$G_{C_2} = \frac{310 \cdot 2,32}{100} = 7,19 \text{ кг/ч}$$

$$G_{C_3} = \frac{310 \cdot 0,74}{100} = 2,29 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{изобутана}} = \frac{310 \cdot 0,12}{100} = 0,37 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{нбутана}} = \frac{310 \cdot 0,12}{100} = 0,37 \text{ кг/ч}$$

$$G_{C_5} = \frac{310 \cdot 0,06}{100} = 0,02 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчетов занесем в таблицу 11.

Таблица 11 - Состав и количество поступающего природного газа

| Компонент                    | Кг/ч   | % масс |
|------------------------------|--------|--------|
| Метан                        | 296,83 | 95,75  |
| CO <sub>2</sub>              | 0,53   | 0,17   |
| Азот                         | 2,23   | 0,72   |
| Фракция C <sub>2</sub>       | 7,19   | 2,32   |
| Фракция C <sub>3</sub>       | 2,29   | 0,74   |
| Изобутан                     | 0,37   | 0,12   |
| Н-бутан                      | 0,37   | 0,12   |
| Т.О. (C <sub>5</sub> и выше) | 0,02   | 0,06   |
| Итого                        | 310,00 | 100,00 |

По закону сохранения масс (уравнение 6):

$$G_{\text{ш}} + G_{\text{пг}} + G_{\text{а}} = G_{\text{кг}}, \quad (6)$$

где  $G_{\text{ш}}$  – количество шихты;

$G_{\text{пг}}$  – количество природного газа;

$G_{\text{а}}$  – количество азота (ингаза);

$G_{\text{кг}}$  – количество контактного газа, кг/ч.

Теперь, зная количество азота в контактном газе и природном газе, рассчитаем количество поступающего азота на транспорт катализатора:

$$G_a = 741,8 - 2,23 = 739,57 \text{ кг/ч}$$

Определим расход шихты на дегидрирование:

$$G_{\text{ш}} = 30653,03 - 310 - 739,57 = 29603,46 \text{ кг/ч}$$

Соотношение изобутана-ректификата и изобутана-возврата 1:2, значит уравнение для определения расхода каждого составляющего можно представить:

$$0,5 \cdot x + x = 29603,46$$

$$x = 19735,64 \text{ кг/ч},$$

где  $x = G_{\text{ив}}$  -расход возвратной изобутановой фракции.

Расход изобутана-ректификата составит:

$$G_{\text{ир}} = 29603,46 - 19735,64 = 9867,79 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество каждого компонента изобутан-ректификата (формула 7) используя данные таблицы 9:

$$G_i = \frac{G_{\text{ир}} \cdot C_i}{C_{\text{ир}}}, \text{ кг/ч} \quad (7)$$

где  $G_i$  – массовый расход  $i$ -го компонента в изобутан-ректификате, кг/ч;

$C_i$  - % масс  $i$ -го компонента в изобутан-ректификате, %;

$G_{\text{изобутан ректиф.}}$  – массовый расход изобутан-ректификата, кг/ч;

$C_{\text{изобутан ректиф.}}$  - % масс изобутан-ректификата, %.

Результаты расчета по формуле (7):

$$G_{\text{изобутан}} = \frac{9867,79 \cdot 98,15}{100} = 9685,24 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{C}_3} = \frac{9867,79 \cdot 0,32}{100} = 31,57 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{9867,79 \cdot 0,47}{100} = 46,38 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{нбутилен}} = \frac{9867,79 \cdot 0,46}{100} = 45,39 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{нбутан}} = \frac{9867,79 \cdot 0,6}{100} = 59,21 \text{ кг/ч}$$

Аналогичным образом рассчитаем компоненты изобутан-возврата

$$G_{\text{изобутан}} = \frac{19735,64 \cdot 83,06}{100} = 16392,42 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{C}_3} = \frac{19735,64 \cdot 0,54}{100} = 106,57 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{19735,64 \cdot 14,77}{100} = 2914,95 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{нбутан}} = \frac{19735,64 \cdot 1,01}{100} = 199,34 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{нбутилен}} = \frac{19735,64 \cdot 0,51}{100} = 100,65 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{бутадиен}} = \frac{19735,64 \cdot 0,09}{100} = 17,76 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{C}_5} = \frac{19735,64 \cdot 0,02}{100} = 3,95 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчетов занесем в таблицу 12.

Таблица 12 - Состав и количество исходной смеси (шихты)

| Компоненты             | Изобутан-ректификат, % масс | Кг/ч    | Изобутан-возврат, % масс | Кг/ч     |
|------------------------|-----------------------------|---------|--------------------------|----------|
| Фракция C <sub>3</sub> | 0,32                        | 31,57   | 0,54                     | 106,57   |
| Изобутан               | 98,15                       | 9685,24 | 83,06                    | 16392,42 |
| Изобутилен             | 0,47                        | 46,38   | 14,77                    | 2914,95  |
| Н-бутан                | 0,6                         | 59,21   | 1,01                     | 199,34   |
| Н-бутилен              | 0,46                        | 45,39   | 0,51                     | 100,65   |
| Бутадиен               |                             |         | 0,09                     | 17,76    |
| Фракция C <sub>5</sub> |                             |         | 0,02                     | 3,95     |
| Итого                  | 100,00                      | 9867,79 | 100,00                   | 19735,64 |

Сводный баланс существующего процесса дегидрирования изобутана в присутствии катализатора ИМ-2201 цеха ИИФ БК-2 представлен в таблице 13.

Таблица 13 - Сводный материальный баланс процесса дегидрирования изобутана в присутствии катализатора ИМ-2201

| Приход                 |          |        |               |        |        |        | Расход         |        |
|------------------------|----------|--------|---------------|--------|--------|--------|----------------|--------|
| Компоненты             | Шихта    |        | Природный газ |        | Азот   |        | Контактный газ |        |
|                        | Кг/ч     | % масс | Кг/ч          | % масс | Кг/ч   | % масс | Кг/ч           | % масс |
| Водород                |          |        |               |        |        |        | 524,17         | 1,71   |
| Метан                  |          |        | 296,83        | 95,75  |        |        | 849,09         | 2,77   |
| СО                     |          |        |               |        |        |        | 242,16         | 0,79   |
| СО <sub>2</sub>        |          |        | 0,53          | 0,17   |        |        | 193,11         | 0,63   |
| Азот                   |          |        | 2,23          | 0,72   | 739,57 | 100,00 | 741,80         | 2,42   |
| Фракция С <sub>2</sub> |          |        | 7,19          | 2,32   |        |        | 119,55         | 0,39   |
| Фракция С <sub>3</sub> | 138,14   | 0,52   | 2,29          | 0,74   |        |        | 1085,12        | 3,54   |
| Изобутан               | 26077,66 | 88,09  | 0,37          | 0,12   |        |        | 14342,55       | 46,79  |
| Изобутилен             | 2961,33  | 9,99   |               |        |        |        | 12077,29       | 39,4   |
| Н-бутан                | 258,55   | 0,87   | 0,37          | 0,12   |        |        | 156,33         | 0,51   |
| Н-бутилен              | 146,04   | 0,48   |               |        |        |        | 165,53         | 0,54   |
| Бутадиен               | 17,76    | 0,04   |               |        |        |        | 12,26          | 0,04   |
| Фракция С <sub>5</sub> | 3,95     | 0,01   | 0,02          | 0,06   |        |        | 144,07         | 0,47   |
| Итого                  | 29603,43 | 100,00 | 310,00        | 100,00 | 739,57 | 100,00 | 30653,03       | 100,00 |

Далее рассчитаем материальный баланс в присутствии катализатора КДИ-М.

## 2.2 Расчет материального баланса процесса дегидрирования изобутана в присутствии катализатора КДИ-М

Рассмотрим использование катализатора КДИ-М.

Состав исходных компонентов аналогичен составу шихты на входе при применении катализатора ИМ-2201.

Согласно данным по катализатору КДИ-М (Таблица 5), имеем:

Норма расхода катализатора 11 кг/т изобутилена, что в 1,45 раза ниже, чем при использовании ИМ-2201. Соответственно, требуемое количество катализатора в год составит (по формуле 8):

$$M_{\text{спс}} = M_{\text{им-2201}} / 1,45, \quad (8)$$

где  $M_{\text{спс}}$  – количество катализатора КДИ-М1, т/год;

$M_{\text{им-2201}}$  – потребляемое количество катализатора ИМ-2201, т/год.

Результаты расчета по формуле (8):

$$M_{\text{спс}} = \frac{1764}{1,45} = 1216,55 \text{ т/год}$$

Конверсия по изобутану 51 %, количество прореагировавшего изобутана составит (формула 9):

$$G_{\text{изобутан}} = G_{\text{изобутан шихты}} \cdot 0,51 \quad (9)$$

Результаты расчета по формуле (9):

$$G_{\text{изобутан}} = 26077,66 \cdot 0,51 = 13299,61 \text{ кг/ч}$$

Количество изобутана в отходящем контактном газе составит (формула 10):

$$G_{\text{изобутан кг}} = G_{\text{изобутан шихты}} - G_{\text{изобутан}} \quad (10)$$

Результаты расчета по формуле (10):

$$G_{\text{изобутан кг}} = 26077,66 - 13299,61 = 12778,05 \text{ кг/ч}$$

Селективность по изобутилену 88%. Количество образующегося изобутилена составит (формула 11):

$$G_{\text{изобутилен}} = G_{\text{изобутан}} \cdot 0,90 \quad (11)$$

Результаты расчета по формуле (11):

$$G_{\text{изобутилен}} = 12778,05 \cdot 0,90 = 11500,25 \text{ кг/ч}$$

С учетом изобутилена, поступающего в реактор вместе с исходным потоком, его количество в контактном газе будет равным:

$$G_{\text{избутилен}} = 11500,25 + 2961,33 = 14461,57 \text{ кг/ч}$$

Дополнительный выход изобутилена в составе контактного газа для дальнейшего его выделения по сравнению с технологией при применении только катализатора ИМ-2201:

$$\Delta G_{\text{изобутилена}} = 14461,57 - 12077,29 = 2384,28 \text{ кг/ч}$$

$$\Delta G_{\text{изобутилена}} = \frac{2384,28 \cdot 100}{12077,29} = + 19,74 \%$$

Дополнительное количество водорода, который образуется в результате реакции дегидрирования изобутана вычислим по формуле (12):

$$\Delta G_{\text{водорода}} = \frac{\Delta G_{\text{изобутилен}} \cdot M_{\text{водород}}}{M_{\text{изобутилен}}}, \text{ кг/ч} \quad (12)$$

Результаты расчета по формуле (12):

$$\Delta G_{\text{водорода}} = \frac{(14461,57 - 12077,29) \cdot 2}{56} = 85,15$$

Таким образом, количество водорода при замене катализатора составит (формула 13):

$$G_{\text{водорода}_2} = G_{\text{водорода}_1} + \Delta G_{\text{водорода}} \quad (13)$$

где  $G_{\text{водорода}_1}$ ,  $G_{\text{водорода}_2}$  – количество водорода при исходных данных и при замене катализатора соответственно, кг/ч;

$\Delta G_{\text{водорода}}$  – дополнительное количество водорода, образующееся в результате дегидрирования изобутана.

Проведем расчет всех оставшихся компонентов контактного газа по формуле 14:

$$g_i = \frac{G_i}{M_i}, \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}} \quad (14)$$

где  $G_i$ ,  $M_i$  – количество  $i$ -го компонента контактного газа, кг/ч и масса  $i$ -го компонента контактного газа, кг/моль соответственно:

$$g_{\text{метана}} = \frac{582,33}{16} = 36,40 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{CO}} = \frac{177,77}{28} = 6,35 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{CO}_2} = \frac{143,54}{44} = 3,26 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{C_2} = \frac{92,17}{29} = 3,18 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{C_3} = \frac{983,48}{43} = 22,87 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{нбутан}} = \frac{109,56}{58} = 1,89 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{нбутилен}} = \frac{119,83}{56} = 2,14 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{\text{бутадиен}} = \frac{10,28}{54} = 0,19 \text{ кмоль/ч}$$

$$g_{C_5} = \frac{99,29}{72} = 1,38 \text{ кмоль/ч}$$

Результаты расчетов занесем в таблицу 14.

Таблица 14 - Количество и состав контактного газа

| Компоненты                   | % масс | Кг/ч     | M <sub>i</sub> , кг/моль | g <sub>i</sub> , кмоль/ч |
|------------------------------|--------|----------|--------------------------|--------------------------|
| Водород                      | 1,98   | 609,32   | 2                        | 304,66                   |
| Метан                        | 1,89   | 582,33   | 16                       | 36,40                    |
| СО                           | 0,57   | 177,77   | 28                       | 6,35                     |
| СО <sub>2</sub>              | 0,47   | 143,54   | 44                       | 3,26                     |
| Азот                         | 2,41   | 741,8    | 14                       | 52,99                    |
| Фракция С <sub>2</sub>       | 0,30   | 92,17    | 29                       | 3,18                     |
| Фракция С <sub>3</sub>       | 3,21   | 983,48   | 43                       | 22,87                    |
| Изобутан                     | 41,69  | 12778,05 | 58                       | 220,31                   |
| Изобутилен                   | 46,41  | 14226,88 | 56                       | 254,05                   |
| Н-бутан                      | 0,35   | 109,56   | 58                       | 1,89                     |
| Н-бутилен                    | 0,39   | 119,83   | 56                       | 2,14                     |
| Бутадиен                     | 0,03   | 10,28    | 54                       | 0,19                     |
| Т.О. (С <sub>5</sub> и выше) | 0,32   | 99,29    | 72                       | 1,38                     |
| Итого                        | 100,00 | 30653,03 |                          | 905,48                   |

Сводный материальный баланс процесса дегидрирования в присутствии катализатора КДИ-М представлен в таблице 15.

Таблица 15 - Сводный материальный баланс процесса дегидрирования изобутана в присутствии катализатора КДИ-М

| Приход                 |          |        |               |        |        |        | Расход         |        |
|------------------------|----------|--------|---------------|--------|--------|--------|----------------|--------|
| Компоненты             | Шихта    |        | Природный газ |        | Азот   |        | Контактный газ |        |
|                        | Кг/ч     | % масс | Кг/ч          | % масс | Кг/ч   | % масс | Кг/ч           | % масс |
| Водород                |          |        |               |        |        |        | 604,32         | 1,98   |
| Метан                  |          |        | 296,83        | 95,75  |        |        | 582,33         | 1,89   |
| СО                     |          |        |               |        |        |        | 177,77         | 0,57   |
| СО <sub>2</sub>        |          |        | 0,53          | 0,17   |        |        | 143,54         | 0,47   |
| Азот                   |          |        | 2,23          | 0,72   | 739,57 | 100,00 | 741,8          | 2,41   |
| Фракция С <sub>2</sub> |          |        | 7,19          | 2,32   |        |        | 92,17          | 0,30   |
| Фракция С <sub>3</sub> | 138,14   | 0,52   | 2,29          | 0,74   |        |        | 983,48         | 3,21   |
| Изобутан               | 26077,66 | 88,09  | 0,37          | 0,12   |        |        | 12778,05       | 41,69  |
| Изобутилен             | 2961,33  | 9,99   |               |        |        |        | 14226,88       | 46,41  |
| Н-бутан                | 258,55   | 0,87   | 0,37          | 0,12   |        |        | 109,56         | 0,35   |
| Н-бутилен              | 146,04   | 0,48   |               |        |        |        | 119,83         | 0,39   |
| Бутадиен               | 17,76    | 0,04   |               |        |        |        | 10,28          | 0,03   |
| Фракция С <sub>5</sub> | 3,95     | 0,01   | 0,02          | 0,06   |        |        | 99,29          | 0,32   |
| Итого                  | 29603,46 | 100,00 | 310,00        | 100,00 | 739,57 | 100,00 | 30653,03       | 100,00 |

Требуемое количество катализатора составит 1216,55 т/год.

Цена катализатора ИМ-2201 составляет 147179,00 руб./т, а катализатор КДИ-М стоит 199136,00 руб./т.

Затраты на закупку катализатора ИМ-2201 составляли (формула 15):

$$C_{\text{им-2201}} = C_{\text{им-2201}} \cdot M_{\text{им-2201}} \quad (15)$$

Результат расчета по формуле (15):

$$C_{\text{им-2201}} = 147179,00 \cdot 1764 = 259623,76 \text{ тыс. руб./год}$$

Затраты на закупку катализатора КДИ-М составят (формула 16):

$$C_{\text{кди-м}} = C_{\text{кди-м}} \cdot M_{\text{кди-м}} \quad (16)$$

Результат расчета по формуле (16):

$$C_{\text{кди-м}} = 199136,00 \cdot 1216,55 = 242258,9 \text{ тыс. руб./год}$$

Таким образом, затраты на закупку катализатора снизятся на 17364,86 тыс. руб./год (6,7%).

## **2.3 Расчет котла – утилизатора для процесса охлаждения дымовых газов**

Задачей данного расчета является подбор теплообменника для охлаждения дымовых газов с целью получения не менее 7,5 т/ч пара.

В качестве исходных данных для расчета теплообменного аппарата, приняты показатели согласно ТР-БК-2,3-32-22.

Физические параметры сред:

- температура дымовых газов на входе в аппарат,  $t_r^H$  – 550 °С;
- температура дымовых газов на выходе из аппарата,  $t_r^K$  – 170 °С;

- температура пароводяной смеси на входе в аппарат,  $t_r^H$  – 80 °С;
- температура насыщенного водяного пара на выходе из аппарата,  $t_r^K$  – 155 °С.

Состав дымовых газов представлен в таблице 16.

Таблица 16 - Состав газов регенерации

| Компонент дымовых газов, принятый в расчетах | Состав по массе, % |
|----------------------------------------------|--------------------|
| N <sub>2</sub>                               | 85,84              |
| O <sub>2</sub>                               | 8,16               |
| H <sub>2</sub> O                             | 1,36               |
| CO <sub>2</sub>                              | 4,6                |

Расход утилизируемых газов  $V_r = 30000$  м<sup>3</sup>/час

### 2.3.1 Тепловой напор

Проведем тепловой расчет аппарата при подаче дымовых газов в трубное пространство при противоточном движении рабочей и охлаждающей среды.

Дымовые газы 550°С→170°С

Пароводяная смесь 155°С←80°С

Определим температуру на концах теплообменника:

$$\Delta t_6 = 550 - 155 = 395 \text{ °С}$$

$$\Delta t_M = 170 - 80 = 90 \text{ °С}$$

Средняя разность температур определим по формуле (17):

$$\Delta t_{cp} = \frac{\Delta t_6 - \Delta t_M}{\ln \frac{\Delta t_6}{\Delta t_M}}, \text{ °С} \quad (17)$$

Расчёт:

$$\Delta t_{cp} = \frac{395 - 90}{\ln \frac{395}{90}} = 206,21 \text{ °С}$$

Таким образом, средняя разность температур составит 206,21 °С

### 2.3.2 Тепловой баланс и паропроизводительность

Основными уравнениями для проведения теплового расчета являются уравнения теплового баланса и уравнение теплопередачи (уравнение 18):

$$Q_{\Gamma} = V_{\Gamma} \cdot (I_{\Gamma}^H - I_{\Gamma}^K) \quad (18)$$

где  $Q_{\Gamma}$  – теплота, отданная дымовыми газами, кВт;

$V_{\Gamma}$  – объемный расход дымовых газов, м<sup>3</sup>/ч;

$I_{\Gamma}^H$  - энтальпия газов на входе в теплообменник, кДж/м<sup>3</sup>;

$I_{\Gamma}^K$  - энтальпия газов на выходе из теплообменника, кДж/м<sup>3</sup>.

Энтальпия газов на входе в теплообменник (формула 19), кДж/м<sup>3</sup>:

$$I_{\Gamma}^H = C_p \cdot t_{\Gamma}^H, \text{ кДж/м}^3 \quad (19)$$

Энтальпия газов на выходе из теплообменника (формула 20), кДж/м<sup>3</sup>

$$I_{\Gamma}^K = C_p \cdot t_{\Gamma}^K, \text{ кДж/м}^3 \quad (20)$$

Объемная теплоемкость смеси газов при входе в аппарат подсчитывается как теплоемкость смеси газов по формуле (21):

$$C_p = \sum C_{p_i} \cdot r_i, \text{ кДж/м}^3 \quad (21)$$

где  $C_{p_i}$  - объемные теплоемкости компонентов дымового газа при постоянном давлении;

$t_{\Gamma}^H$  -температура на входе =550°С;

$t_{\Gamma}^K$  - температура на выходе = 170°С;

$r_i$  - объемные доли компонентов смеси.

Теплоемкость компонентов дымовых газов при начальной температуре  $t_r^H = 550^\circ\text{C}$  вычислим по формуле (22):

$$C_i^{550} = \frac{C_i^{600} - C_i^{500}}{100} \cdot 50 + C_i^{500}, \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}, \quad (22)$$

где  $C_i$  - теплоемкости  $i$  - компонентов дымового газа при температурах  $500^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$  соответственно.

Получаем:

$$C_{O_2}^{550} = \frac{C_{O_2}^{600} - C_{O_2}^{500}}{100} \cdot 50 + C_{O_2}^{500} = \frac{1,4344 - 1,4168}{100} \cdot 50 + 1,4168 = 1,4256 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{K}}$$

$$C_{N_2}^{550} = \frac{C_{N_2}^{600} - C_{N_2}^{500}}{100} \cdot 50 + C_{N_2}^{500} = \frac{1,3586 - 1,3452}{100} \cdot 50 + 1,3452 = 1,3352 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{K}}$$

$$C_{CO_2}^{550} = \frac{C_{CO_2}^{600} - C_{CO_2}^{500}}{100} \cdot 50 + C_{CO_2}^{500} = \frac{2,0884 - 2,0411}{100} \cdot 50 + 2,0411 = 2,0648 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{K}}$$

$$C_{H_2O}^{550} = \frac{C_{H_2O}^{600} - C_{H_2O}^{500}}{100} \cdot 50 + C_{H_2O}^{500} = \frac{1,6412 - 1,6148}{100} \cdot 50 + 1,6148 = 1,6280 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{K}}$$

Тогда теплоёмкость дымовых газов при начальной температуре рассчитываем по формуле (23):

$$C_r^{550} = \sum C_{r_i} \cdot r_i, \text{кДж/м}^3 \quad (23)$$

Получаем:

$$\begin{aligned} C_r^{550} &= 1,4256 \cdot 0,082 + 1,3352 \cdot 0,8584 + 2,0648 \cdot 0,004618 + 1,6280 \cdot 0,01364 \\ &= 1,3805 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{K}} \end{aligned}$$

Теплоемкость компонентов дымовых газов при конечной температуре  $t_r^k$  = 170 °С вычислим по формуле (24):

$$C_i^{170} = \frac{C_i^{200} - C_i^{100}}{100} \cdot 70 + C_i^{100}, \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}, \quad (24)$$

Получаем:

$$C_{O_2}^{170} = \frac{C_{O_2}^{200} - C_{O_2}^{100}}{100} \cdot 70 + C_{O_2}^{100} = \frac{1,3352 - 1,3176}{100} \cdot 70 + 1,3176 = 1,3299 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{К}}$$

$$C_{N_2}^{170} = \frac{C_{N_2}^{200} - C_{N_2}^{100}}{100} \cdot 70 + C_{N_2}^{100} = \frac{1,2996 - 1,2958}{100} \cdot 70 + 1,2958 = 1,2977 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{К}}$$

$$C_{CO_2}^{170} = \frac{C_{CO_2}^{200} - C_{CO_2}^{100}}{100} \cdot 70 + C_{CO_2}^{100} = \frac{1,7873 - 1,7003}{100} \cdot 70 + 1,7003 = 1,7438 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{К}}$$

$$C_{H_2O}^{170} = \frac{C_{H_2O}^{200} - C_{H_2O}^{100}}{100} \cdot 70 + C_{H_2O}^{100} = \frac{1,5223 - 1,5020}{100} \cdot 70 + 1,5020 = 1,5121 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{К}}$$

Тогда теплоёмкость дымовых газов при конечной температуре составит (формула 25):

$$C_r^{170} = \sum C_{r_i} \cdot r_i, \text{кДж/м}^3 \quad (25)$$

Получаем:

$$\begin{aligned} C_r^{170} &= 1,3299 \cdot 0,081 + 1,2977 \cdot 0,8584 + 1,7438 \cdot 0,004618 + 1,5121 \cdot 0,01364 \\ &= 1,33032 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3\text{К}} \end{aligned}$$

Теплота, отданная дымовыми газами (по формуле 18):

$$Q_r = 30000 \cdot (1,3805 \cdot 550 - 1,3032 \cdot 170) = 16131930 \frac{\text{кДж}}{\text{час}} = 4484,68 \text{ кВт}$$

Паропроизводительность рассчитаем по формуле (26):

$$D_{\Pi} = \frac{Q_{\Gamma}}{r}, \text{ кг/ч} \quad (26)$$

где  $r$  – теплота парообразования (конденсации), для данного расчета;

$r$  принимаем равной 2049,5 кДж/кг (Приложении В – справочные материалы).

Получаем:

$$D_{\Pi} = \frac{16131930}{2049,5} = 7871,15 \text{ кг/ч}$$

Таким образом, получили паропроизводительность теплообменника 7871,15 кг/ч, что удовлетворяет поставленной задаче.

### 2.3.3 Ориентировочная поверхность теплообмена

Определим ориентировочную поверхность теплообмена по формуле (27), приняв коэффициент теплопередачи  $K_{\text{оп}} = 75 \text{ (Вт/м}^2 \cdot \text{K)}$

$$F = \frac{Q_{\Gamma}}{K_{\text{оп}} \cdot \Delta t_{\text{ср}}}, \text{ м}^2 \quad (27)$$

Результаты расчета по формуле (27):

$$F = \frac{4484,68 \cdot 10^3}{75 \cdot 206,21} = 289,98 \text{ м}^2$$

Подберем теплообменник со следующими характеристиками, представленными в таблицы 17.

Таблица 17 – Характеристика ТО

| Наименование | $F, \text{м}^2$ | $D, \text{мм}$ | $d_{\text{вн}}, \text{мм}$ | $z$ | $L, \text{мм}$ |
|--------------|-----------------|----------------|----------------------------|-----|----------------|
| ТО           | 345             | 1500           | 16                         | 6   | 6700           |

Таким образом, по результатам расчетов предложен теплообменный аппарат.

### 2.3.4 Проверочный расчет

Проведем уточненный расчет поверхности теплообмена. Согласно принятым ранее данным рабочая среда подается в межтрубное пространство.

Определим скорость движения теплоносителя в трубах по формуле (28):

$$\omega_{\Gamma} = Q_{\Gamma} / 3600 \cdot f_{\text{тр}} \quad (28)$$

Результаты расчета по формуле (28):

$$\omega_{\Gamma} = \frac{30000}{3600 \cdot 0,3114} = 23,68 \text{ м/с}$$

Рассчитаем критерий Рейнольдса по формуле (29):

$$\omega_{\Gamma} = \omega_{\Gamma} \cdot \rho_{\Gamma} \cdot d_{\text{в}} / \mu_{\Gamma} \quad (29)$$

где  $d_{\text{в}}$  – внутренний диаметр труб, м;

$\rho_{\Gamma}$  - плотность рабочей среды при средней температуре, для расчета примем  $0,617 \text{ кг/м}^3$ ;

$\mu_{\Gamma}$  – вязкость рабочей среды при средней температуре, для расчета примем  $28,2 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Таким образом критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{23,68 \cdot 0,617 \cdot 0,016}{28,2 \cdot 10^{-6}} = 8289,68$$

При движении рабочей среды по межтрубному пространству, учитывая турбулентный режим движения критерий  $Nu$  рассчитывают следующим образом (формула 30):

$$Nu = c \cdot Re^n \cdot Pr^{0,36} \cdot \varepsilon \quad (30)$$

где  $\varepsilon$  - коэффициент угла атаки; для стандартных теплообменников  $\varepsilon = 0,6$ ;

$c, n$  - коэффициенты, зависящие от размещения труб: при размещении труб по вершинам треугольника:  $c = 0,21$ ;  $n = 0,65$ ;

$Pr$  – критерий Прандтля, для данного расчета  $Pr = 0,65$

Следовательно,

$$Nu = 0,21 \cdot 8289,68^{0,65} \cdot 0,65^{0,36} \cdot 0,6 = 38,025$$

Рассчитаем коэффициент теплоотдачи (формула 31) для дымовых газов, предварительно приняв значение теплопроводности для дымовых газов  $\lambda = 4,84 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$

$$\alpha = Nu \cdot \lambda / d_{\text{в}} \quad (31)$$

Результаты расчета:

$$\alpha = \frac{38,025 \cdot 0,0484}{0,016} = 115,03 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Коэффициент теплоотдачи для охлаждающего потока при кипении воды примем  $\alpha_1 = 2200 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$

Предварительно определим значения термических сопротивлений загрязнений:

– со стороны дымовых газов  $r_{\text{г}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ ;

– со стороны водяного пара  $r_{\text{вп}} = 1,76 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ .

Коэффициент теплопроводности материала стенки трубы примем для стали  $\lambda=46$  Вт/м·К. Толщина стенки трубы составляет:  $\delta_{ст}= 4$  мм; тогда коэффициент теплопередачи составит (формула 32):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{a} + r_{г} \cdot 10^{-4} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda} + r_{вп} \cdot 10^{-4} + \frac{1}{a_1}}, \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2} \cdot \text{К} \quad (32)$$

Рассчитаем:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{115,03} + 6 \cdot 10^{-4} + \frac{0,004}{46} + 1,76 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{2200}} = 73,67 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

Найдем уточненную поверхность теплообмена (формула 19), используя расчетное значение коэффициента теплопередачи:

$$F = \frac{4484,68 \cdot 10^3}{73,67 \cdot 206,21} = 295,21 \text{ м}^2$$

В результате проверочного расчета уточненная поверхность теплообмена составит 295,21 м<sup>2</sup>.

### 2.3.5 Расчет экономического эффекта от замены котла-утилизатора

Рассчитаем производственную мощность нового котла-утилизатора (формула 33):

$$M = Q_{ч} \cdot \Phi_{эф} \quad (33)$$

где  $Q_{ч}$  - часовая паропроизводительность аппарата;

$\Phi_{эф}$  – эффективный фонд времени работы аппарата в год, час.

Результаты расчета:

$$M = 7,87 \cdot 8240 = 64848,8 \text{ т/год}$$

Оборудование работает круглосуточно, остановки только на плановый ремонт и техническое обслуживание (формула 34):

$$\Phi_{\text{эф}} = (D_{\text{кал.}} - D_{\text{рем.}}) \cdot 24 = (365 - 20) \cdot 24 = 8240 \text{ час} \quad (34)$$

Результаты расчета:

$$\Phi_{\text{эф}} = (365 - 20) \cdot 24 = 8240 \text{ час}$$

Стоимость 1 Гкал пара составляет 1100 руб. Благодаря замене оборудования мы, дополнительно, получим:

$$\begin{aligned} M &= (7,87 - 5,0) \cdot 8240 = 23648,8 \text{ т/год} = 12746,7 \text{ ГКал/год} \\ &= 14021,37 \text{ тыс. руб/год} \end{aligned}$$

Рассчитаем капитальные затраты при замене котла-утилизатора:

Оборудование Российского производства. Прямые капитальные вложения в основное технологическое оборудование, инструмент, инвентарь – 6 700 000 руб.

Косвенные капитальные затраты (стоимость строительно-монтажных работ подрядной организации) укрупненно можно посчитать:

- оплата труда (11%) – 737 000 руб;
- эксплуатация оборудования, использование инструмента, пуско-наладочные работы (21%) -1 407 000 руб;
- прочие расходы (3 %) – 201 000 руб.

Итоговая стоимость замены котла-утилизатора составит 9 045 000 руб.

Окупаемость составит 8,5 месяцев.

### **2.3.6 Анализ преимуществ предложений**

Для повышения эффективности процесса дегидрирования изобутана предлагается использование катализатор КДИ-М; для увеличения выработки пара не менее 7,5 т/час предложено заменить котел-утилизатор.

В таблице 18 сведен экономический эффект от замены катализатора ИМ-2201 на катализатор КДИ-М и замены котла-утилизатора.

Таблица 18 - Экономический эффект

| Наименование показателя                                                                     | Единица измерения | Величина  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------|
| Удельная норма расхода катализатора до                                                      |                   |           |
| ИМ-2201                                                                                     | кг/т              | 16-20     |
| Удельная норма расхода катализатора после                                                   |                   |           |
| КДИ-М                                                                                       | кг/т              | 11        |
| Количество используемого катализатора до                                                    |                   |           |
| ИМ-2201                                                                                     | т/год             | 1764      |
| Количество используемого катализатора после                                                 |                   |           |
| КДИ-М                                                                                       | т/год             | 1216,55   |
| Результат: снижение нормы расхода катализатора в 1,45 раза                                  |                   |           |
| Выход изобутилена в составе контактного газа до                                             |                   |           |
| ИМ-2201                                                                                     | кг/ч              | 12077,29  |
| Выход изобутилена в составе контактного газа после                                          |                   |           |
| КДИ-М                                                                                       | кг/ч              | 14461,57  |
| Результат: рост выхода изобутилена в составе контактного газа для дальнейшего его выделения |                   |           |
| Стоимость катализатора                                                                      |                   |           |
| Цена катализатора ИМ-2201                                                                   | руб./т            | 147179,00 |
| Цена катализатора КДИ-М                                                                     | руб./т            | 199136,00 |
| Затраты на покупку катализатора до                                                          |                   |           |
| ИМ-2201                                                                                     | тыс. руб./год     | 259623,76 |
| Затраты на покупку катализатора после                                                       |                   |           |
| КДИ-М                                                                                       | тыс. руб./год     | 242258,90 |
| Результат: итоговая экономия составит 17364,86 тыс. руб./год или 6,7%                       |                   |           |
| Количество получаемого пара                                                                 |                   |           |
| До замены КУ                                                                                | т/час             | 4,5-5,0   |
| После замены КУ                                                                             | т/час             | 7,5-7,8   |
| До замены КУ                                                                                | т/год             | 41400,0   |
| После замены КУ                                                                             | т/год             | 64848,8   |
| Результат: дополнительно получаем 23448,8 тонн пара в год                                   |                   |           |
| Стоимость 1 Гкал                                                                            | руб.              | 1100      |
| Дополнительно получаем                                                                      | Гкал/год          | 12746,7   |
| Результат: итоговый эффект составит 14021,37 тыс. руб./год                                  |                   |           |
| Капитальные затраты на модернизацию оборудования                                            | тыс. руб.         | 9806,52   |
| Результат: окупаемость затрат составит 8,5 мес.                                             |                   |           |

В заключении сделаем основные выводы по проведенной работе.

## Заключение

Основные выводы проделанной работы:

- изучена технология процесса дегидрирования изобутана цеха ИИФ БК-2 ООО «Тольяттикаучук»;
- изучены данные разработок по повышению активности катализатора в реакции дегидрирования за последние 20 лет.

Для повышения эффективности установки дегидрирования изобутана, предложены:

- замена используемого катализатора ИМ-2201 на катализатор КДИ-М, которая позволит снизить его норму расхода в 1,45 раза, выход изобутилена в составе контактного газа для дальнейшего его выделения на пропущенное сырье возрастет на 2384,28 кг/ч, затраты на закупку катализатора снизятся на 6,7%;
- замена действующего котла-утилизатора, паропроизводительностью 4,5-5,0 т/ч на котел производящий пар не менее 7,5 т/ч, что позволит дополнительно получить 23348,8 тонн пара в год, тем самым увеличить энергоэффективность использования ВЭР на 50%, а окупаемость затрат на замену котла составит 8,5 месяцев.

Составлены схема дегидрирования изобутана и схема материальных потоков цеха ИИФ БК-2.

Произведены расчеты материального баланса как действующего процесса, так и с предложенными изменениями.

Произведен расчет котла- утилизатора с заданными параметрами, предложен вариант замены аппарата.

Предложенный КУ и смесь катализаторов производятся в Российской Федерации, что дает уверенность в независимости от политической обстановки в мире.

По итогам работы можно сделать вывод, что предложенные технические решения по повышению энергоэффективности процесса дегидрирования изобутана на примере цеха БК-2 ООО «Тольяттикаучук» являются эффективными.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Байрамгулова Р.И. Катализаторы дегидрирования легких парафинов URL: [http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/4\\_2019/ogbus\\_4\\_2019\\_p173-196.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/4_2019/ogbus_4_2019_p173-196.pdf) (дата обращения: 25.01.2023).
2. Буянов А.В. Катализаторы и процессы дегидрирования парафинов и олефинов // Кинетика и катализ. 2001 №1, с. 72-85.
3. Все о кожухотрубных теплообменниках [Электронный ресурс] URL: <https://stroy-podskazka.ru/teploobmennik/o-kozhuhotrubnyh/> (дата обращения: 21.03.2023).
4. Выделение изобутан-изобутиленовой фракции из контактного газа дегидрирования изобутана. [Электронный ресурс] URL: [https://vuzlit.com/2135159/vydelenie\\_izobutan\\_izobutilenovoy\\_fraktsii\\_kontaktnogo\\_gaza\\_degidrirovaniya\\_izobutana](https://vuzlit.com/2135159/vydelenie_izobutan_izobutilenovoy_fraktsii_kontaktnogo_gaza_degidrirovaniya_izobutana) (дата обращения: 21.01.2023).
5. Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А., Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Егорова С.Р. Оптимизация технологии носителей для производства промышленных микросферических алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов // Катализ в промышленности. 2010. № 1. С. 53—61
6. Дегидрирование изобутана в изобутилен. [Электронный ресурс] URL: [https://otherreferats.allbest.ru/manufacture/00150859\\_0.html](https://otherreferats.allbest.ru/manufacture/00150859_0.html) (дата обращения: 21.01.2023).
7. Диденко Л.П., Колесникова А.М., Воронежский М.С., Савченко В.И., Домашнев И.А., Семенцова Л.А. Алюмохромовый катализатор дегидрирования пропана, приготовленный модифицированным методом. // Катализ в промышленности. 2011. № 2. С. 7-14.
8. Егорова С.Р., Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э. // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 47 36. Пат. РФ 2325227 (ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Опубликовано 27.05.2008г.

9. Ильин В.М., Веклов В.А., Павлова И.Н., Касьянова Л.З., Баженов Ю.П., Сайфуллина А.А. // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 47
10. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 18-2016 Москва Бюро НДТ 2016, стр. 27.
11. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов и способ его применения. [Электронный ресурс] URL: [https://yandex.ru/patents/doc/RU2432203C1\\_20111027](https://yandex.ru/patents/doc/RU2432203C1_20111027) (дата обращения: 21.01.2023).
12. Кирпичников, П. А. Альбом технологических схем производств промышленности синтетического каучука: Учебное пособие для вузов/ П. А. Кирпичников, В. В. Береснев, Л. М. Попова. – Л.: Химия, 2015. – 70 с.
13. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 400 с.
14. Котельников Г.Р., Беспалов В.П., Каталитические процессы и катализаторы ОАО «ЯРСИНТЕЗ», Катализ в промышленности. 2007 № 2 С. 59-63
15. Котлы-утилизаторы [Электронный ресурс] URL: <https://termodynamika.ru/ustrojstvo-otopleniya/kotel-utilizator-princip-raboty.html> (дата обращения: 25.01.2023).
16. Ламберов А.А., Егорова С.Р. Промышленная реализация разработок из опыта сотрудничества с ПАО «Нижнекамскнефтехим» [Электронный ресурс] URL: [https://kpfu.ru/staff\\_files/F\\_319097085/Lambergov\\_AA\\_Kataliz\\_v\\_promyshlennosti\\_2022\\_T22\\_\\_2\\_S76\\_86.pdf](https://kpfu.ru/staff_files/F_319097085/Lambergov_AA_Kataliz_v_promyshlennosti_2022_T22__2_S76_86.pdf) (дата обращения: 25.01.2023).
17. Ляпков А.А. Материальные и тепловые расчеты в химической технологии. Учебное пособие, Томск, 2005.
18. Материальные балансы химико-технологических процессов [Электронный ресурс] URL: [https://www.nchti.ru/phocadownload/nchti\\_ucheb2/nchti\\_obsch\\_chem/nchti\\_balans.pdf](https://www.nchti.ru/phocadownload/nchti_ucheb2/nchti_obsch_chem/nchti_balans.pdf) (дата обращения: 01.04.2023).

19. Микросферические катализаторы [Электронный ресурс] URL: <https://www.dslib.net/kataliz/mikrosfericheskie-katalizatory.html> (дата обращения: 25.01.2023).

20. Патент РФ № 2148430. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов и способ его получения / Борисова Т. В., Качкин А. В., Макаренко М. Г., Мельникова О. М., Сотников В. В./ Заявлен 28.09.99 г.; опубликован 10.05.00 г. (дата обращения: 25.01.2023).

21. Патент РФ № 2156233. Способ получения олефиновых углеводородов / Котельников Г. Р., Беспалов В. П., Титов В. И. / Заявлен 04.08.1999 г.; опубликован 20.09.2000 г. (дата обращения: 25.01.2023).

22. Патент РФ № 2167709. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов/ Котельников Г.Р.; Титов В.И. и др. / Заявлен 22.12.2000г., опубликован 27.05.2001 г. (дата обращения: 25.01.2023).

23. Патент РФ № 2176157. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов/ Котельников Г.Р.; Титов В.И.; Лаврова А. В. / Заявлен 13.11.2000г., опубликован 27.11.2001 г. (дата обращения: 25.01.2023).

24. Патент РФ № 2256499 Катализатор, способ его приготовления, процесс дегидрирования углеводородов с использованием этого катализатора. / Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Буянов Р.А. и др. / Заявлен 17.05.2004 г., опубликован 20.07.2005г. (дата обращения: 25.01.2023).

25. Патент РФ № 2271248 Носитель микросферический для катализаторов. / Борисова Т.В. / Заявлен 15.03.2005 г., опубликован 10.03.2006 г. (дата обращения: 25.01.2023).

26. Патент РФ № 2318593 Способ приготовления катализатора для дегидрирования парафиновых углеводородов и катализатор, полученный этим способом. / Алдошин С.М., Балихин И.Л., Домашнев И.А. и др. / Заявлен 10.01.2014 г., опубликован 20.01.2015 г. (дата обращения: 25.01.2023).

27. Патент РФ № 2539300 Способ получения катализатора для дегидрирования углеводородов. / Каримов О.Х., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х. / Заявлен 17.11.2006 г., опубликован 10.03.2008 г. (дата обращения: 25.01.2023).
28. Патент РФ № 2627667 Катализатор с низким содержанием оксида хрома для дегидрирования изобутана. / Бугрова Т.А., Салаев М.А., Мамонтов Г.В. / Заявлен 30.11.2016г., опубликован 09.08.2017г. (дата обращения: 25.01.2023).
29. Патент РФ № 2746425 Способ регенерации алюмохромового катализатора и регенератор для его осуществления. / Комаров С.М., Харченко А.С., Крейкер А.А. / Заявлен 15.09.2020г., опубликован 13.04.2021г. (дата обращения: 25.01.2023).
30. Пахомов Н.А., Парахин О.А., Немыкина Е.И. и др. Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое. [Электронный ресурс] URL: <https://www.catalysis-kalvis.ru/jour/article/viewFile/42/39> (дата обращения: 25.01.2023).
31. Постоянный технологический регламент производства изобутан–изобутиленовой фракции. ТР–БК–2,3–32–22 ООО «Тольяттикаучук».
32. Производственная инструкция ПИ–БК–2–14–13 «По приему оборудования установки БК–2 из ремонта» ООО «Тольяттикаучук», Тольятти, 2015. –10 с.
33. Производство изобутилена. [Электронный ресурс] URL: <https://e-him.ru> (дата обращения: 21.01.2023).
34. Промышленные катализаторы в России. [Электронный ресурс] URL: [https://infomine.ru/files/catalog/171/file\\_171.pdf](https://infomine.ru/files/catalog/171/file_171.pdf) (дата обращения: 21.01.2023).
35. Разработка микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана нового поколения: от фундаментальных исследований к промышленной реализации. [Электронный ресурс] URL:

<http://science.spb.ru/files/conf185ti/presentations/pahomov/files/assets/common/downloads/publication.pdf> (дата обращения: 25.01.2023).

36. Разработка научно-технологических основ производства катализаторов дегидрирования [Электронный ресурс] URL: [https://revolution.allbest.ru/manufacture/00882736\\_0.html](https://revolution.allbest.ru/manufacture/00882736_0.html) (дата обращения: 25.01.2023).

37. Теплообменные аппараты. [Электронный ресурс] URL: <https://меаллические-печи.рф/котлы/utilizacionnye/html> (дата обращения: 21.03.2023).

38. Технология дегидрирования изобутана. [Электронный ресурс] URL: [https://degidrirovaniya-izobutana\\_html](https://degidrirovaniya-izobutana_html) (дата обращения: 21.01.2023).

39. Laidler, K. J. Chemical kinetics, 3rd ed. / K. J. Laidler. – New York : Harper and Row Publishers, 1987.

40. Lillehaug, S. Catalytic dehydrogenation of ethane over mononuclear Cr (III) surface sites on silica. Part I. C-H activation by  $\sigma$ -bond metathesis / S. Lillehaug, K.J. Børve, M. Sierka, J. Sauer // Journal of physical organic chemistry. - 2004. - V. 17. - P. 990.

41. Marin. G. Kinetics of shemical reaction/ G. Marin, G. S. Yablonsky. – Wiley, 2011.

42. Murzin, D. Yu. On apparent activation energy of structure sensitive heterogeneous catalytic reactions / D. Yu. Murzin // Catal. Lett. – 2019. – V. 149. – P. 1455–1463.

# Приложение А Схема дегидрирования изобутана цеха ИИФ БК-2

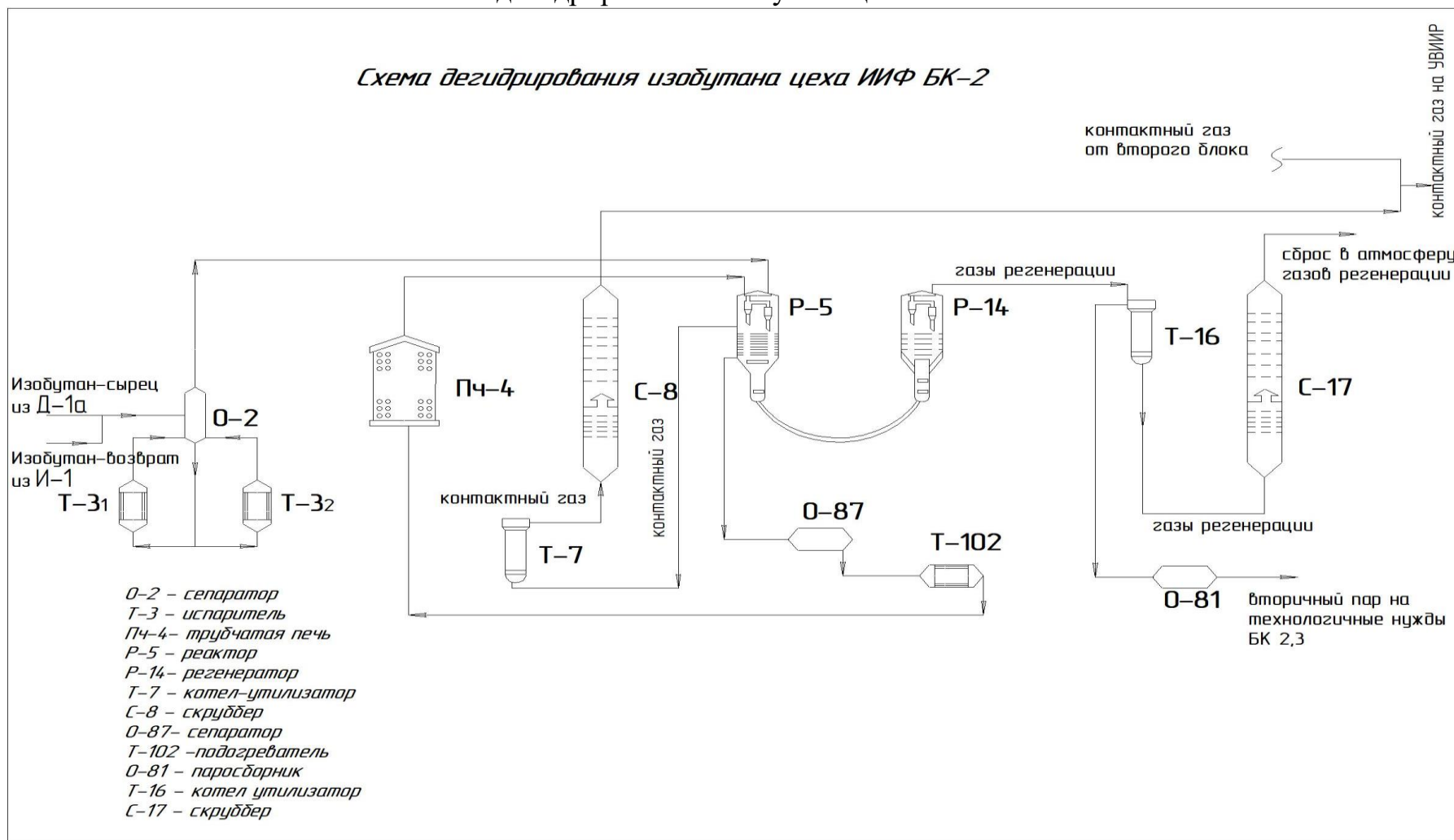
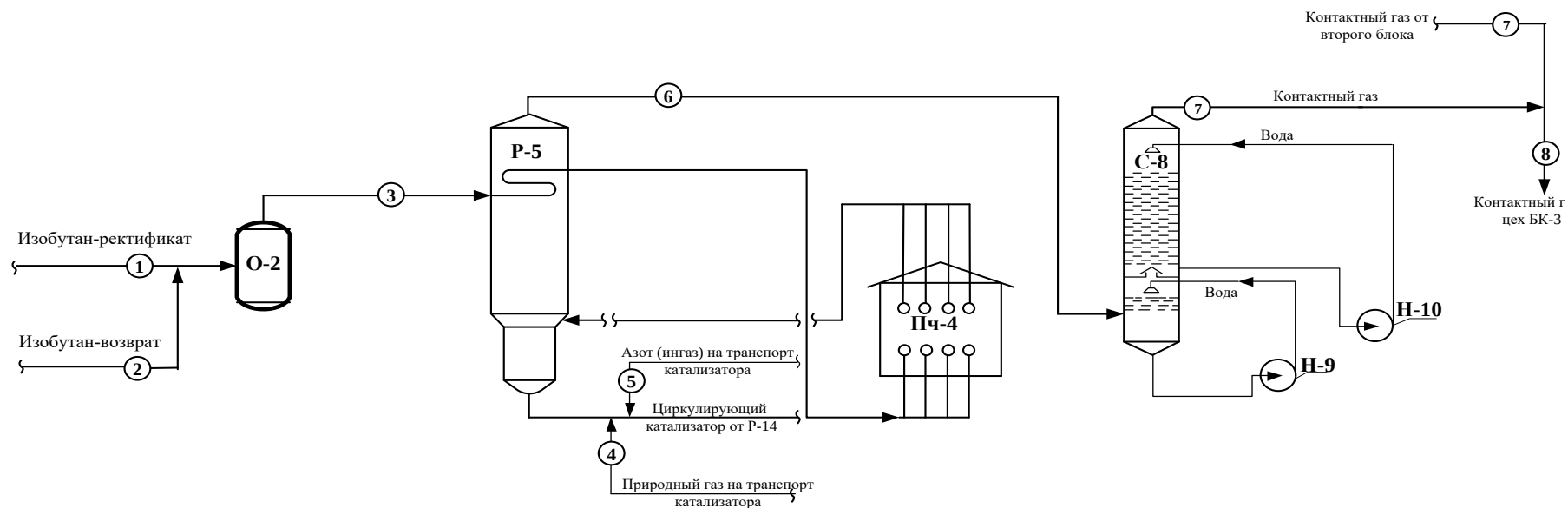


Рисунок А.1 - Схема дегидрирования изобутана цеха ИИФ БК-2

Продолжение приложения А

Схема распределения материальных потоков дегидрирования изобутана установки БК-2



1 - изобутан-ректификат из Д-1-И-1

2 – изобутан-возврат из Д-1а

3 - Шихта на дегидрирование

4 - Природный газ на транспорт катализатора в Р-5

5 - Азот (ингаз) на транспорт катализатора в Р-5

6 - Контактный газ из Р-5

7 - Контактный газ из скруббера С-8

8 - Контактный газ с двух блоков на БК-3

Рисунок А.2 - Схема распределения материальных потоков дегидрирования изобутана установки БК-2

# Приложение Б Справочные материалы

Таблица Б.1 - Теплота парообразования (конденсации)

| t, °C | $p \cdot 10^{-5}$ , Па | $\rho''$ , кг/м <sup>3</sup> | $h''$ , кДж/кг | $r$ , кДж/кг | $c_p$ , кДж/(кг·°C) | $\lambda \cdot 10^2$ , Вт/(м·°C) | $\alpha \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с | $\mu \cdot 10^6$ , Па·с | $\nu \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с | Pr   |
|-------|------------------------|------------------------------|----------------|--------------|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|------|
| 0,01  | 0,0061                 | 0,00485                      | 2501           | 2500         | 1,861               | 1,697                            | 1888                                    | 9,156                   | 1888                                 | 1,00 |
| 10    | 0,0123                 | 0,00939                      | 2519,4         | 2477         | 1,869               | 1,770                            | 1011                                    | 9,493                   | 1011                                 | 1,00 |
| 20    | 0,0234                 | 0,01729                      | 2537,7         | 2453         | 1,877               | 1,824                            | 563,7                                   | 9,746                   | 563,7                                | 1,00 |
| 30    | 0,0424                 | 0,03037                      | 2555,9         | 2430         | 1,885               | 1,883                            | 328,9                                   | 9,989                   | 328,9                                | 1,00 |
| 40    | 0,0738                 | 0,05117                      | 2574           | 2406         | 1,895               | 1,953                            | 200,7                                   | 10,270                  | 200,7                                | 1,00 |
| 50    | 0,1233                 | 0,08303                      | 2591,8         | 2382         | 1,907               | 2,034                            | 128,8                                   | 10,586                  | 127,5                                | 0,99 |
| 60    | 0,1992                 | 0,1302                       | 2609,5         | 2358         | 1,923               | 2,122                            | 84,70                                   | 10,921                  | 83,88                                | 0,99 |
| 70    | 0,3116                 | 0,1981                       | 2626,8         | 2333         | 1,942               | 2,214                            | 57,48                                   | 11,272                  | 56,90                                | 0,99 |
| 80    | 0,4736                 | 0,2932                       | 2643,8         | 2309         | 1,967               | 2,309                            | 40,03                                   | 11,620                  | 39,63                                | 0,99 |
| 90    | 0,7011                 | 0,4232                       | 2660,3         | 2283         | 1,997               | 2,407                            | 28,55                                   | 11,960                  | 28,26                                | 0,99 |
| 100   | 1,013                  | 0,598                        | 2676,3         | 2256,8       | 2,135               | 2,372                            | 18,58                                   | 11,97                   | 20,02                                | 1,08 |
| 110   | 1,43                   | 0,826                        | 2691,8         | 2230,0       | 2,177               | 2,489                            | 13,83                                   | 12,46                   | 15,07                                | 1,09 |
| 120   | 1,98                   | 1,121                        | 2706,6         | 2202,8       | 2,206               | 2,593                            | 10,50                                   | 12,85                   | 11,46                                | 1,09 |
| 130   | 2,7                    | 1,496                        | 2720,7         | 2174,3       | 2,257               | 2,686                            | 7,972                                   | 13,24                   | 8,85                                 | 1,11 |
| 140   | 3,61                   | 1,966                        | 2734           | 2145,0       | 2,315               | 2,791                            | 6,130                                   | 13,54                   | 6,86                                 | 1,12 |
| 150   | 4,76                   | 2,547                        | 2746,3         | 2114,4       | 2,395               | 2,884                            | 4,728                                   | 13,93                   | 5,47                                 | 1,16 |
| 160   | 6,18                   | 3,258                        | 2757,7         | 2082,6       | 2,479               | 3,012                            | 3,722                                   | 14,32                   | 4,39                                 | 1,18 |
| 170   | 7,92                   | 4,122                        | 2768           | 2049,5       | 2,583               | 3,128                            | 2,939                                   | 14,72                   | 3,57                                 | 1,21 |
| 180   | 10,03                  | 5,157                        | 2777,1         | 2015,2       | 2,709               | 3,268                            | 2,339                                   | 15,11                   | 2,93                                 | 1,25 |
| 190   | 12,55                  | 6,394                        | 2784,9         | 1978,8       | 2,856               | 3,419                            | 1,872                                   | 15,60                   | 2,44                                 | 1,30 |

Таблица Б.2 – Свойства дымовых газов в зависимости от температуры

| t, °C | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $c_p$ , кДж/(кг·K) | $\lambda \cdot 10^2$ , Вт/(м·K) | $\alpha \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с | $\mu \cdot 10^6$ , Па·с | $\nu \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с | Pr   |
|-------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|------|
| 0     | 1,295                      | 1,042              | 2,28                            | 16,9                                    | 15,8                    | 12,20                                | 0,72 |
| 100   | 0,950                      | 1,068              | 3,13                            | 30,8                                    | 20,4                    | 21,54                                | 0,69 |
| 200   | 0,748                      | 1,097              | 4,01                            | 48,9                                    | 24,5                    | 32,80                                | 0,67 |
| 300   | 0,617                      | 1,122              | 4,84                            | 69,9                                    | 28,2                    | 45,81                                | 0,65 |
| 400   | 0,525                      | 1,151              | 5,70                            | 94,3                                    | 31,7                    | 60,38                                | 0,64 |
| 500   | 0,457                      | 1,185              | 6,56                            | 121,1                                   | 34,8                    | 76,30                                | 0,63 |
| 600   | 0,405                      | 1,214              | 7,42                            | 150,9                                   | 37,9                    | 93,61                                | 0,62 |
| 700   | 0,363                      | 1,239              | 8,27                            | 183,8                                   | 40,7                    | 112,1                                | 0,61 |
| 800   | 0,330                      | 1,264              | 9,15                            | 219,7                                   | 43,4                    | 131,8                                | 0,60 |
| 900   | 0,301                      | 1,290              | 10,0                            | 258,0                                   | 45,9                    | 152,5                                | 0,59 |
| 1000  | 0,275                      | 1,306              | 10,90                           | 303,4                                   | 48,4                    | 174,3                                | 0,58 |
| 1100  | 0,257                      | 1,323              | 11,75                           | 345,5                                   | 50,7                    | 197,1                                | 0,57 |
| 1200  | 0,240                      | 1,340              | 12,62                           | 392,4                                   | 53,0                    | 221,0                                | 0,56 |