

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 кафедры полностью)

18.03.01 Химическая технология
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: «Совершенствование технологии получения концентрированного
водного раствора трет-бутилового спирта»

Обучающаяся

А.А. Полежаева
(Инициалы, Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин
(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

Аннотация

Тема дипломной работы - Совершенствование технологии получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта.

Целью данной дипломной работы является совершенствование технологии получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта путем модернизации схемы гидратации изобутилена.

Объектом дипломной работы является технологический процесс на предприятии ООО «Тольяттикаучук», который рассматривается в качестве объекта исследования. В статье проведен анализ литературных и патентных источников и предложена новая технологическая схема с измененным режимом протекания фаз и распределением потоков. Были проведены расчеты материального и теплового балансов для существующей и предлагаемой схем, подтверждающие повышение эффективности процесса и снижение энергопотребления.

Ключевым вопросом дипломной работы является изучение процесса получения трет-бутилового спирта из изобутилена и оптимизация процесса получения трет-бутилового спирта на предприятии путем совершенствования технологической схемы.

Дипломная работа состоит из введения, 11 рисунков, 12 таблиц, заключения и списка из 25 литературных источников, включая зарубежные.

Работа представляет интерес для широкого круга читателей, интересующихся синтезом трет-бутилового спирта и совершенствованием процесса его производства за счет снижения энергозатрат и повышения качества требуемого продукта.

Abstract

The title of the graduation work is Improvement of the Technology for Obtaining a Concentrated Aqueous Solution of tert-Butyl Alcohol.

The aim of this graduation work is to improve the technology for obtaining a concentrated aqueous solution of tert-butyl alcohol by modernizing the isobutylene hydration scheme.

The object of the graduation work is the technological process at the Tolyattikauchuk LLC enterprise, which is considered as an object of research. The paper analyzes literature and patent sources and proposes a new technological scheme with a modified phase flow mode and flow distribution. Calculations of the material and thermal balances for the current and proposed schemes have been performed, confirming an increase in process efficiency and a reduction in energy consumption.

The key issue of the graduation work is to study the process of producing tert-butyl alcohol from isobutylene and optimize the process of producing tert-butyl alcohol at the enterprise by improving the technological scheme.

The graduation work consists of an introduction, 11 figures, 12 tables, a conclusion, and a list of 25 references, including foreign sources.

The work is of interest for wide circle of readers interested in the synthesis of tert-butyl alcohol and the improvement of its production process by reducing energy consumption and improving the quality of the required product.

Содержание

Введение	5
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Характеристика трет-бутилового спирта.....	6
1.2 Получение трет-бутилового спирта гидратацией изобутилена	6
1.3 Катализаторы процесса гидратации изобутилена в трет-бутиловый спирт	7
1.4 Литературный обзор по способам получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта.....	8
1.5 Патентный поиск по способам получения трет-бутилового спирта	11
2 Технологическая часть.....	14
2.1 Принципиальная схема процесса получения трет-бутилового спирта...	14
2.2 Описание технологической схемы процесса получения трет-бутилового спирта.....	15
2.3 Предлагаемое изменение технологической схемы.....	18
3 Расчетная часть.....	22
3.1 Расчет материального баланса.....	22
3.2 Расчет теплового баланса	39
Заключение	54
Список используемых источников.....	55

Введение

«Трет-бутиловый спирт (ТБС) представляет собой важное органическое соединение, обладающее широким спектром применения в различных отраслях промышленности. Он используется как растворитель, добавка к топливу, а также в производстве пластмасс, красителей и других химических продуктов» [1].

«В последние годы наблюдается значительный интерес к разработке новых технологий, которые позволят повысить выход ТБС и улучшить его качество. Это связано не только с потребностями промышленности, но и с необходимостью оптимизации существующих процессов, что в свою очередь может привести к снижению затрат и уменьшению негативного воздействия на окружающую среду» [2,10].

Актуальность данной работы заключается в необходимости оптимизации процессов получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта, что может значительно повысить эффективность производства и снизить его себестоимость

В данной работе будут рассмотрены основные методы получения трет-бутилового спирта, среди которых особое внимание будет уделено гидратации изобутилена, которая является одним из наиболее распространенных и эффективных способов синтеза этого соединения. Гидратация изобутилена представляет собой реакцию, в ходе которой изобутилен взаимодействует с водой, образуя трет-бутиловый спирт. Этот процесс имеет свои особенности, включая выбор катализаторов, условия реакции и последующую очистку продукта.

Кроме того, в работе будет освещен вопрос о модернизации производственных процессов на примере ООО «Тольяттикаучук», где была разработана новая схема работы гидрататора, что позволило значительно понизить затраты на электроэнергию.

1 Теоретическая часть

1.1 Характеристика трет-бутилового спирта

«Триметилкарбинол (ТМК) или трет-бутиловый спирт – твердое вещество, с температурой плавления 25,45 °С и плотностью 0,7887 г/см³ (при 20 °С). Температура кипения 82,55 °С. С водой смешивается во всех отношениях, создает азеотропные смеси. Обладает запахом, напоминающим запах камфары. Триметилкарбинол выделяют из реакционной смеси отгонкой» [9].

«Агрегатное состояние ТМК при нормальных условиях - жидкое. Цвета не имеет. По токсическому воздействию на организм человека триметилкарбинол относится к опасным веществам» [6].

1.2 Получение трет-бутилового спирта гидратацией изобутилена

«Процесс гидратации изобутилена в трет-бутиловый спирт представляет собой химическую реакцию, которая включает несколько ключевых этапов. Вначале изобутилен взаимодействует с водой под воздействием кислоты, что приводит к протонированию и образованию карбокатионного промежуточного продукта. Наиболее устойчивый карбокатион - третичный, формируется в результате добавления протона к двойной связи. Далее происходит нуклеофильное присоединение, когда вода атакует карбокатион, создавая алкоксидное соединение. Затем это соединение протонируется, и происходит потеря молекулы воды, что заканчивается образованием трет-бутилового спирта. Этот процесс подчеркивает важность протонных и нуклеофильных атак в органических реакциях и демонстрирует, насколько механизмы химических превращений могут быть сложными и многоступенчатыми» [3].

«Первой стадией выделения изобутилена из С₄ фракции серной кислотой является обработка изобутилена разбавленной серной кислотой с получением

сложного эфира, т.е. изобутилсерной кислоты, которая описывается следующей формулой на рисунке 1» [5].

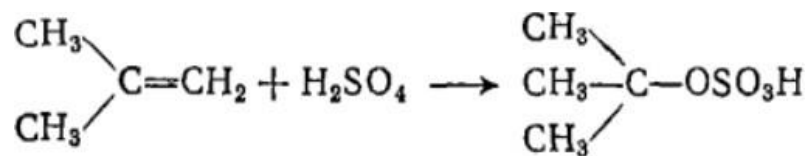


Рисунок 1 – Реакция изобутилена с серной кислотой

«На второй стадии идет процесс разбавления водой с получением трет-бутилового спирта (рисунок 2)» [5].

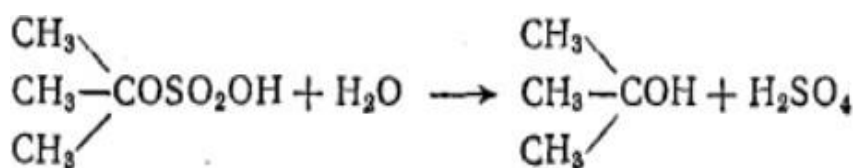


Рисунок 2 – Реакция изобутилсерной кислоты с водой

1.3 Катализаторы процесса гидратации изобутилена в трет-бутиловый спирт

«Процесс традиционно осуществляется в присутствии кислотных катализаторов, обеспечивающих электрофильную активацию алкена. Наиболее распространённым методом является жидкофазная каталитическая гидратация с использованием сильных минеральных кислот, таких как серная (H_2SO_4), фосфорная (H_3PO_4) или фтористоводородная кислота (HF). В этом случае изобутилен вступает во взаимодействие с кислотой с образованием карбокатионного интермедиата, который далее атакуется водой с образованием третичного спирта. Однако применение жидких кислот сопряжено с рядом технологических и экологических недостатков: коррозией аппаратуры, сложностью регенерации катализатора и необходимостью нейтрализации кислотных стоков.

В связи с этим всё большее внимание уделяется использованию гетерогенных кислотных катализаторов, в частности сульфокатализаторов –

твёрдых кислотных систем, содержащих сульфогруппы ($-\text{SO}_3\text{H}$). Наиболее яркими примерами таких катализаторов являются сульфонированные ионообменные смолы, такие как Amberlyst-15, Dowex и Nafion. Эти полимерные материалы обладают высокой кислотностью, устойчивостью к воде и термической стабильностью, а также удобны в обращении благодаря возможности многократного использования и лёгкости отделения от реакционной среды. Кроме того, перспективными являются сульфонированные мезопористые материалы и модифицированные цеолиты, в структуру которых внедрены кислые функциональные группы. Применение сульфокатализаторов позволяет проводить гидратацию изобутилена в мягких условиях, с высокой селективностью по отношению к трет-бутиловому спирту и при этом значительно снижает экологическую нагрузку на производство» [23].

1.4 Литературный обзор по способам получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта

«Стоит отметить растущий интерес к процессам, основанным на оптимизации каталитических реакций и применении инновационных катализаторов, что способствует повышению селективности и выходу конечного продукта.

Дополнительно наблюдается активное внедрение технологий непрерывного производства, что обеспечивает более стабильные рабочие параметры и уменьшает потери сырья. Современные подходы к автоматизации технологий также позволяют повысить контроль над процессами и улучшить безопасность производства. Таким образом, результаты патентного анализа подчеркивают динамичное развитие технологий в сфере получения трет-бутилового спирта и их адаптацию к современным требованиям рынка» [4].

«Также, рассмотрен способ получения трет-бутилового спирта,

описанный в патенте Иванова Д. П., Дубкова К.А., Строконь Е.В., Пирютко Л.В., Харионова А.С., Носкова А.С., опубликованном в 2020 году. Способ получения трет-бутилового спирта, осуществляется в непрерывном проточном режиме при давлении от 40 до 100 атм. Процесс включает следующие этапы:

Жидкофазное окисление изобутана или изобутановой фракции кислородом при температуре от 130 °С до 150 °С с образованием реакционной смеси, содержащей преимущественно трет-бутиловый спирт и трет-бутилгидропероксид.

Контактирование образующейся реакционной смеси с гетерогенным катализатором при температуре от 80 °С до 150 °С, что приводит к превращению трет-бутилгидропероксида преимущественно в трет-бутиловый спирт и дополнительному окислению изобутана» [18].

Конденсация смеси жидких продуктов окисления из конечной реакционной смеси при атмосферном давлении.

«Выделение трет-бутилового спирта из смеси жидких продуктов окисления путём азеотропной ректификации с использованием воды и этилацетата в качестве разделяющих агентов.

Этот способ позволяет повысить селективность образования трет-бутилового спирта высокой чистоты» [18].

«Рассмотрена научная работа М.Р. Хазипова, А.Т Галимовой и А.А. Сагдеева «Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионно-обменного катализатора КУ-2ФПП процесса гидратации изобутилена» 2016 года.

Целью работы работы являлось исследование возможности регенирации катализатора КУ-2ФПП с использованием сверхкритического флюидного экстракционного (СКФЭ) процесса.

Процесс регенерации катализатора, предварительно высушенного до неизменной массы при температуре 378 К проводился с использованием чистого сверхкритического углекислого газа при температурах 383 К и 393 К и

давлениях 15, 20 и 25 Мпа. Электронно-микроскопические снимки среза сухих зёрен обычных ионообменных смол указывают на отсутствие в них пор. Удельная поверхность зёрен, определённая по сорбции инертных газов мала и близка к их внешней поверхности. Сухие иониты практически непроницаемые для инертных и неполярных газов. Сухой ионит не обладает доступным для передвижения поглощенных молекул объемом, который возникает лишь при набухании ионита. При повышении давления температуры возрастает степень набухания и пористости катализатора, при этом увеличивается потеря массы регенерированных образцов» [20].

«Изменение массы катализатора указывает на принципиальную возможность применения СКФЭ – процесса для удаления дезактивирующих соединений. Большой эффект может быть достигнут изменением параметров, а также введением той или иной полярной добавки» [8].

«Из научной статьи Якуба Бжески и Петра Скурски «The mechanisms of isobutene hydration yielding tert-butanol catalyzed by a strong mineral acid (H_2SO_4) and Lewis-Bronsted superacid (HF/SbF_5)» 2019 года, где были рассмотрены механизмы некатализируемой гидратации изобутена, гидратации с использованием серной кислоты и гидратации при катализе сверхкислотой, сделаны следующие выводы о кинетике реакции гидратации изобутилена в трет-бутанол» [24].

«Некатализируемая гидратация изобутена, с получением терт-бутанола, может протекать в соответствии с электрофильным механизмом добавления, но активационный барьер, предсказанный для этой реакции, очень велик (56,5 ккал/моль в жидкой фазе), что делает этот процесс крайне маловероятным.

Использование серной кислоты эффективно уменьшает кинетический барьер, который должен быть преодолен для превращения изобутена в терт-бутанол. H_2SO_4 -катализируемая реакция может пройти по нескольким различным путям с участием изобутена и протонации в качестве начального шага. По прогнозам, возможное образование комплекса $(CH_3)_3C-OSO_3H/H_2O$

в качестве промежуточного продукта снизит скорость общего процесса, поскольку его дальнейшее преобразование в трет-бутанол требует преодоления большого кинетического барьера около 25 ккал/моль.

Прогнозируется, что гидратация изобутена будет происходить очень быстро при катализе сверхкислотой HSbF_6 , так как только один небольшой кинетический барьер около 3 ккал/моль должен быть преодолен вдоль пути реакции» [22, 25].

1.5 Патентный поиск по способам получения трет-бутилового спирта

С целью определения современного уровня технологий, связанных с производством трет-бутилового спирта (ТМК), был осуществлен патентный анализ. Итоги данного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты патентного поиска

Страна выдачи, номер патента	Предмет поиска	Заявитель (патентообладатель)	Описание, сущность изобретения
SU 218866 A1 C07C 31/12 C07C 27/12	Способ получения трет-бутилового спирта	Авторы: Антоновский В.Л. Безбородова Л.Д. Габбязова-Гриниченко Д.К. Ясельман М.Э.	«Известен способ получения трет-бутилового спирта окислением изобутана в жидкой фазе молекулярным кислородом при высоких температуре и давлении. Предложено вести процесс в присутствии катализатора-щелочных добавок при температуре от 60 °С до 135 °С в среде растворителя или без него. Способ позволяет снизить температуру процесса, интенсифицировать и повысить его селективность» [17].

Продолжение таблицы 1

Страна выдачи, номер патента	Предмет поиска	Заявитель (патентообладатель)	Описание, сущность изобретения
RU2 062 270C1 C07D 319/06 C07C 31/12	Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана и триметилкарбинола	Владелец патента: Шапиро Арон Лейбович Авторы: Шапиро А.Л. Синицын А.В. Абрамов Н.В. Головачев А.М. Старшинов Б.Н.	«Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана и триметилкарбинола конденсацией изобутилена в виде изобутан-изобутиленовой фракции с водным раствором формальдегида при температуре 90-110 °С, давлении 17-25 атм в присутствии кислотного катализатора, разделением реакционной смеси на масляный и водный слои, с последовательным выделением ректификацией из масляного слоя отработанной изобутан-изобутиленовой фракции, триметилкарбинола и 4,4-диметил-1,3-диоксана, отличающийся тем, что на конденсацию возвращают от 3 % до 6 % триметилкарбинола в расчете на полученный 4,4-диметил-1,3-диоксан и от 5% до 20 % полученного 4,4-диметил-1,3-диоксана и конденсацию проводят при весовом соотношении изобутилена к формальдегиду 1,2-1,1 на входе в зону реакции»[14].
RU 2 139 272 C1 C07C 29/48 C07C 31/12	Способ получения трет-бутилового спирта	Владелец патента: Товарищество с ограниченной ответственностью «Нефтехимстарт» Авторы: Павлов С.Ю. Суровцев А.А. Карпов О.П. Покровская З.А. Суровцева Э.А. Голубчиков О.А. Чуркин В.Н.	«Способ получения трет-бутилового спирта жидкофазным окислением изобутана кислородсодержащим газом при температуре от 50 °С до 200 °С и давлении от 1,0 до 10,0 МПа в присутствии катализатора на основе полимера фталоцианина, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют олигомерный комплекс фталоцианина кобальта» [15].

Продолжение таблицы 1

Страна выдачи, номер патента	Предмет поиска	Заявитель (патентообладатель)	Описание, сущность изобретения
RU 2 304 138 C1 C07C 31/12 C07C 29/04	Способ получения третичного бутилового спирта	Патентообладатели: Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттикаучук» Авторы: Капустин Петр Петрович Федотов Юрий Иванович Токарь Анатолий Ефремович Вольский Владимир Иванович Кузнецов Владимир Васильевич Садова Наталья Александровна Сучков Юрий Павлович	«Способ включает гидратацию изобутилена при повышенных температуре и давлении в реакторном узле колонного типа, заполненном ионитным формованным катализатором в кислотной форме, при противоточном контакте изобутиленсодержащей C ₄ -фракции углеводородов и воды с отводом из верхней части реакторного узла отработанной C ₄ -фракции, из нижней части реакторного узла водного раствора третичного бутилового спирта и из зоны реакции потока, содержащего углеводороды и третичный бутиловый спирт, с последующим отделением углеводородов из данного потока и их рециклом в реакторный узел. Способ позволяет снизить расход воды, подаваемой на гидратацию, повысить степень конверсии изобутилена и производительность, а также снизить энергетические и материальные затраты» [16].

В результате проведенного патентного анализа было выявлено несколько ключевых направлений в разработке технологий производства трет-бутилового спирта. Одним из заметных трендов является использование альтернативных сырьевых источников, что позволяет снизить затраты и улучшить экологические показатели производственных процессов.

2 Технологическая часть

2.1 Принципиальная схема процесса получения трет-бутилового спирта

Принципиальная схема получения трет-бутилового спирта, действующая в данный момент на предприятии ООО «Тольяттикаучук» представлена ниже на рисунках 3 и 4.

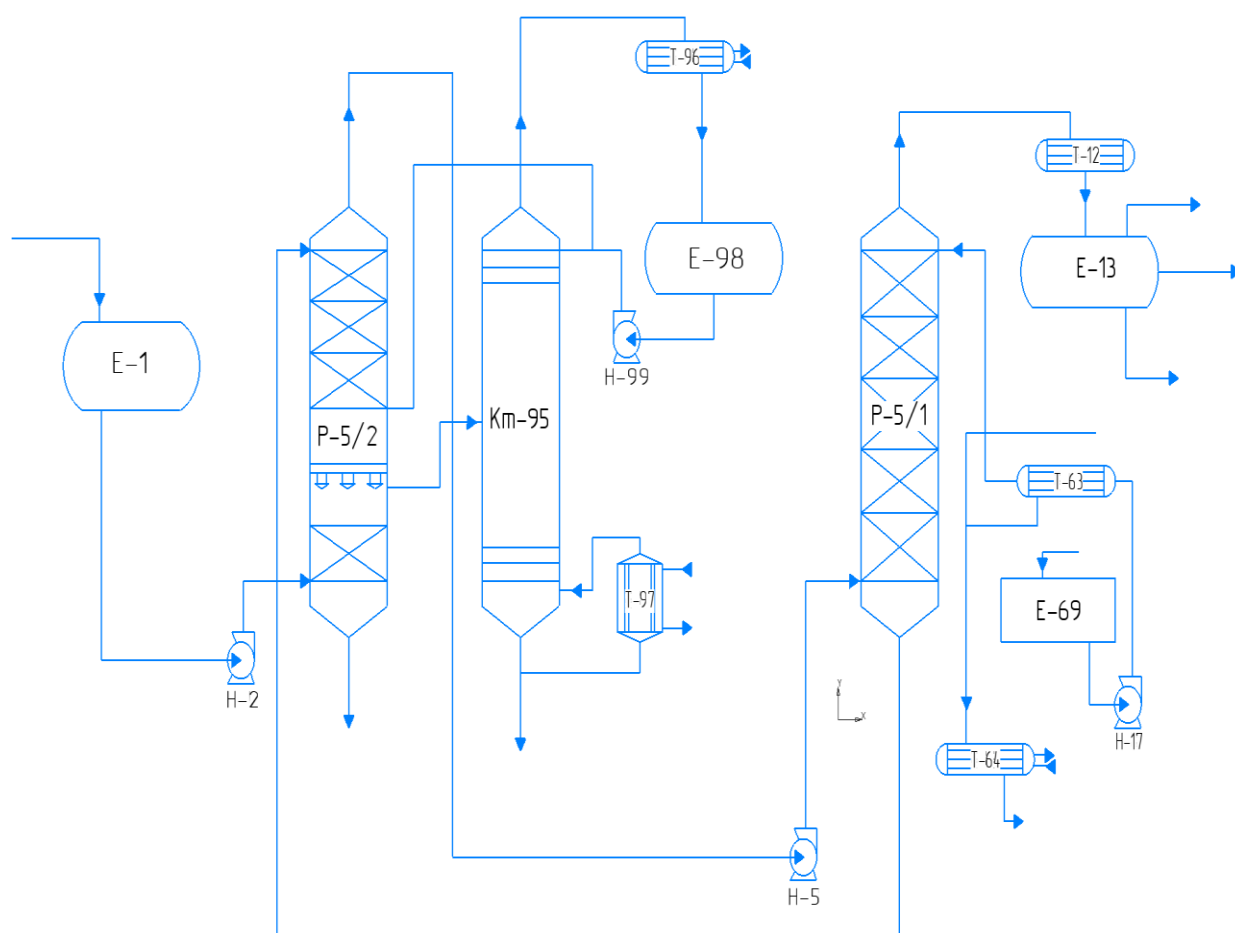


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема реакторного блока получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта

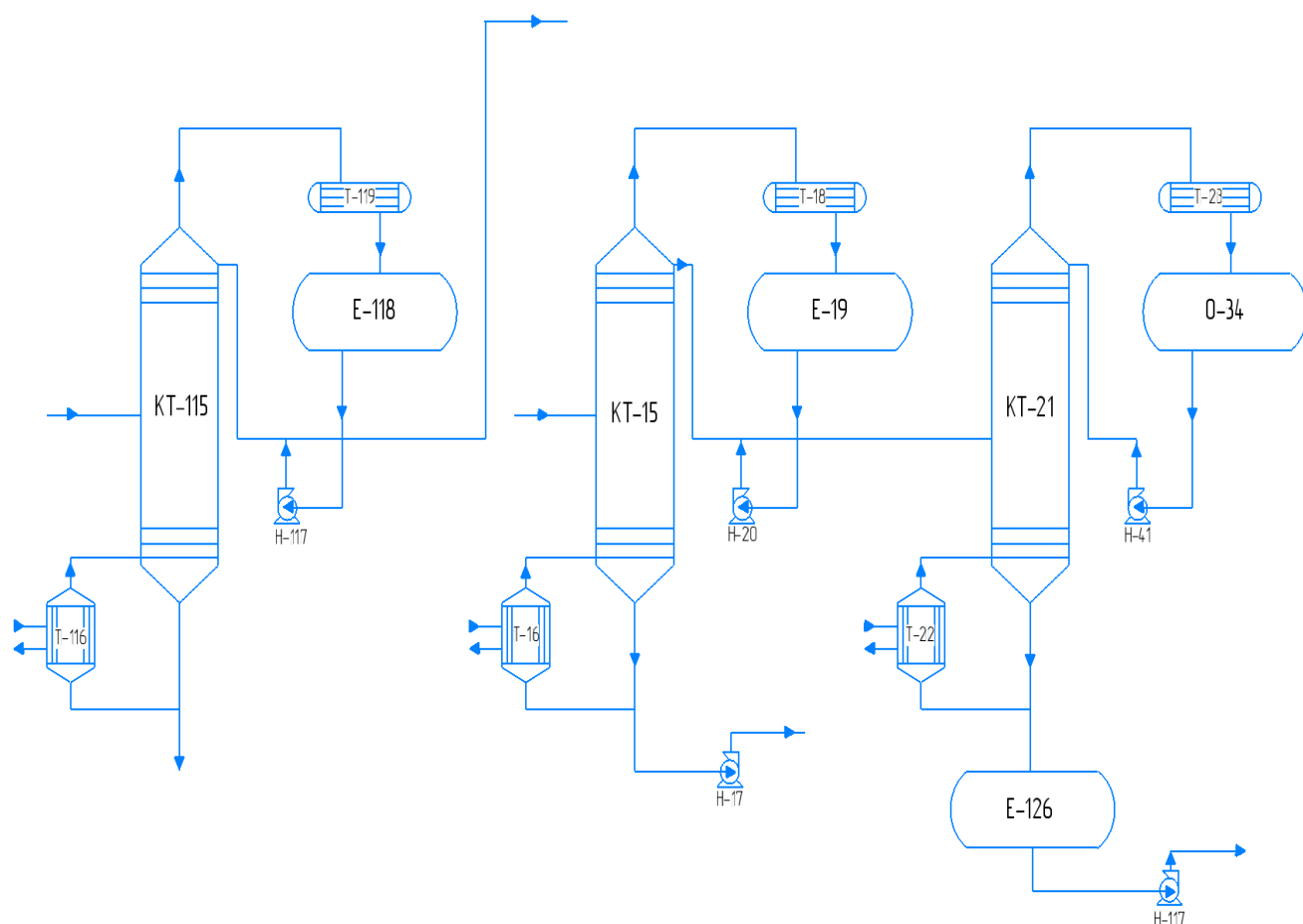


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема блока ректификации получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта

2.2 Описание технологической схемы процесса получения трет-бутилового спирта

«Изобутан-изобутиленовая фракция из цеха БК-3 поступает в сборник Е-1. Сырье из емкости Е-1 насосом Н-2 подается в нижнюю часть гидрататора Р-5/2. Под «глухой» тарелкой выделяется углеводородная фракция, содержащая ТМК и небольшое количество воды. Из реактора углеводородный слой по уровню раздела фаз выводится в колонну Кт-95 на разделение с получением верхом колонны изобутан-изобутиленовой фракции и кубом концентрированного раствора ТМК.

Колонна Кт-95 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство кипятильника Т-97. Пары углеводородов, отогнанные верхом колонны Кт-95, конденсируются в межтрубном пространстве дефлегматора Т-

96 за счет циркуляции в трубном пространстве оборотной воды.

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

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

Пройдя снизу-вверх все пять слоев катализатора, где происходит дореагирование изобутилена в ТМК и экстракция последнего (ТМК) водным потоком, поступающим сплошной фазой сверху вниз. Вода на стадии гидратации подается в верхнюю часть гидрататора Р5/1 через распределительное устройство из теплообменника Т-63» [19].

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

«Отработанная углеводородная фракция из верхней части гидрататора Р-5/1 поступает в отстойник Е-13, предварительно пройдя теплообменник Т-12.

Колонна Кт-115 предназначена для ректификации углеводородной фракции от ТМК и димеров. Колонна Кт-115 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-116.

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

Сконденсированные углеводороды из конденсатора Т-119 поступают в сборник Е-118, откуда насосом Н-117 в постоянном количестве подаются в

качестве флегмы в колонну Кт-115, а избыток отводится в цех Д-1. Кубовый продукт колонны Кт-115 поступает в емкость Е-19.

Из нижней части гидрататора Р-5/2 водный раствор трет-бутилового спирта направляется на ректификацию в колонну Кт-15, предназначенной для получения азеотропа ТМК – вода.

Колонна Кт-15 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-16. С верха колонны Кт-15 пары азеотропа ТМК– вода и углеводороды C_4 поступают в конденсатор Т-18, в трубное пространство которого подается обратная вода. Конденсат из Т-18 самотеком поступает в сборник Е-19. Азеотроп ТМК из сборника Е-19 насосом Н-20 в постоянном количестве подается в качестве флегмы в Кт-15.

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

Из куба колонны Кт-15 фузельная вода насосом Н-17 подается в теплообменник Т-63 и далее через холодильник Т-64 в фильтры-отделители Пн-71 и Пн-72 на очистку от анионов серной кислоты» [19].

Колонна Кт-21 предназначена для отгонки растворенных углеводородов из азеотропа ТМК. Колонна Кт-21 обогревается паром через выносной испаритель Т-22.

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

Конденсат из Т-23 самотеком поступает в отстойник 0-34. Азеотроп ТМК из отстойника 0-34 насосом Н-41 в постоянном количестве подается в качестве флегмы в колонну Кт-21. Газообразная фаза направляется на компрессор» [19].

2.3 Предлагаемое изменение технологической схемы

Изучив условия работы реакторного блока получения трет-бутилового спирта, установлено, что исходные реагенты подаются в каждый реактор противотоком. Вода подается в виде сплошной фазы сверху вниз в каждом реакторе. Углеводороды подаются в виде дисперсной фазы снизу в верх. Гранулы катализатора (их поверхность) находятся полностью в окружении воды, вода содержится и внутри гранул. Углеводороды, поднимаясь в верх через слой катализатора, контактируют на части поверхности катализатора с водой, где происходит образование трет-бутилового спирта, при этом трет-бутиловый спирт остается в основном в углеводородной фазе и частично в воде.

Для того, чтобы повысить степень превращения изобутилена, необходимо удалить трет-бутиловый спирт из углеводородной фазы за счет экстракции водой. Чтобы экстрагировать весь трет-бутиловый спирт необходимо подавать большое количество воды, при этом получают больше количество водного раствора трет-бутилового спирта с содержанием его около 3 %. Для получения концентрированного раствора трет-бутилового спирта данный поток направляют в ректификационную колонну, где верхом отгоняют азеотроп трет-бутилового спирта с водой, а кубом отводят воду в рецикл на гидратацию. Всё это существенно повышает энергозатраты на циркуляцию и нагрев в ректификационной колонне, к тому же водная сплошная фаза уменьшает поверхность контакта углеводородов с катализатором, тем самым снижая производительность катализатора.

Для увеличения скорости реакции и поверхности контакта с катализатором в измененной схеме предлагается подавать углеводороды снизу в верх в виде сплошной фазы, тогда вся поверхность катализатора будет в контакте с углеводородами, а воду подавать сверху вниз в виде дисперсной фазы, в количестве компенсирующем расходы воды на образование трет-бутилового спирта и растворение воды в углеводородной фазе через трет-

бутиловый спирт. При этом выделяется большое количество тепла. Расчет показывает, что при этом температура будет 458 К (185 °С). Предлагается рециркулировать водный слой, охлаждая его в теплообменнике. Колонны Р-5/1, КТ-115 и КТ-15 в предложенной схеме не имеют необходимости.

Таким образом, внедрив предложенные технологические изменения, схема значительно упростится и производительность увеличится. Разработанная схема представлена на рисунке 5.

2.3.1 Разработанная принципиальная технологическая схема

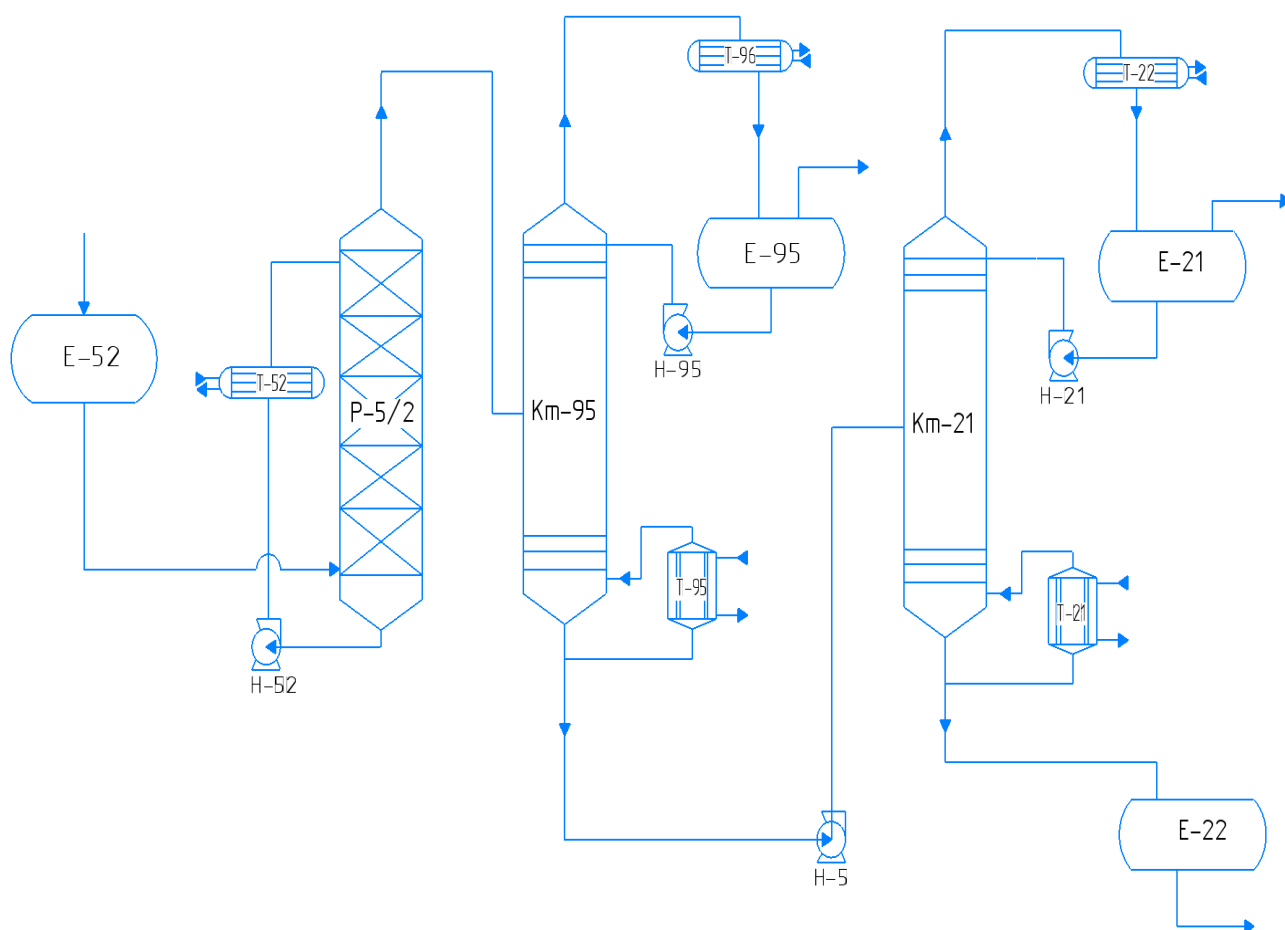


Рисунок 5 – Разработанная принципиальная технологическая схема получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта

2.3.2 Описание разработанной принципиальной технологической схемы

«Изобутан-изобутиленовая фракция, получаемая в БК-3, подается на начальный этап процесса – в сборник сырья Е-52, который служит буферной емкостью для выравнивания потока и обеспечения стабильной подачи на последующее оборудование.

Из емкости Е-52 сырье насосом направляется в нижнюю часть реактора-гидрататора Р-5/2, где осуществляется основной процесс гидратации. Реактор Р-5/2 работает по принципу противоточного движения фаз: углеводородная смесь, содержащая изобутилен, подается снизу вверх в виде непрерывной (сплошной) органической фазы, а вода, необходимая для гидратации, подается сверху вниз в виде дисперсной фазы (капли воды распределяются в углеводородной среде)» [19].

Внутри реактора Р-5/2, в присутствии твердого катализатора, происходит химическая реакция между изобутиленом и водой, в результате чего образуется трет-бутиловый спирт (ТМК).

Смесь, содержащая ТМК и избыток воды, отводится из нижней части реактора и при помощи насоса Н-52 направляется на охлаждение в теплообменник Т-52. Охлаждение необходимо для поддержания стабильной температуры в цикле и повышения эффективности последующего разделения компонентов. Далее охлажденная смесь возвращается в контур реактора, обеспечивая рециркуляцию и термическую устойчивость процесса.

Одновременно, из верхней части реактора Р-5/2 выводится смесь непрореагировавших углеводородов и образовавшегося раствора ТМК. Эта смесь поступает в ректификационную колонну Кт-95, где осуществляется первичное разделение компонентов. В кубовой части колонны концентрируются более тяжелые компоненты – водный раствор ТМК, часть растворенных углеводородов и вода. В верхней части колонны испаряются и отводятся более легкие фракции – в основном углеводороды. Для поддержания необходимого температурного режима в колонне используется испаритель Т-

95, в который подается технологический пар, нагревающий жидкость в колонне.

«Испарившиеся углеводороды, покидающие верх колонны Кт-95, направляются в конденсатор Т-96, где они охлаждаются и переходят в жидкую фазу. Полученный конденсат накапливается в сборнике Е-95. Из этой емкости насосом Н-99 часть продукта возвращается обратно в колонну Кт-95 в виде флегмы, способствуя более полному разделению компонентов, а оставшаяся часть направляется на дальнейшую переработку или в иные производственные цепочки.

Кубовый продукт колонны Кт-95, представляющий собой смесь воды, ТМК и остаточных углеводородов, с помощью насоса Н-5 поступает на дальнейшую очистку в колонну Кт-21» [19]. В этой колонне происходит более тонкое разделение: удаляются остаточные углеводороды и другие легкокипящие примеси. Колонна Кт-21 снабжена собственным испарителем Т-21, также нагреваемым паром для обеспечения испарения легких компонентов.

Пары, поднимающиеся вверх по колонне Кт-21, проходят в конденсатор Т-22, где они охлаждаются и переходят в жидкое состояние. Конденсат поступает в емкость Е-21, откуда насосом Н-21 часть жидкости возвращается в колонну Кт-21 в качестве флегмы для повышения степени очистки, а оставшая часть выводится для дальнейшего использования.

Кубовый продукт колонны Кт-21, содержащий очищенный водный раствор триметилкарбинола, аккумулируется в емкости Е-22. Отсюда он может быть направлен либо на дальнейшую переработку, либо непосредственно потребителю в качестве товарного продукта.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материального баланса

3.1.1 Материальный баланс действующей схемы

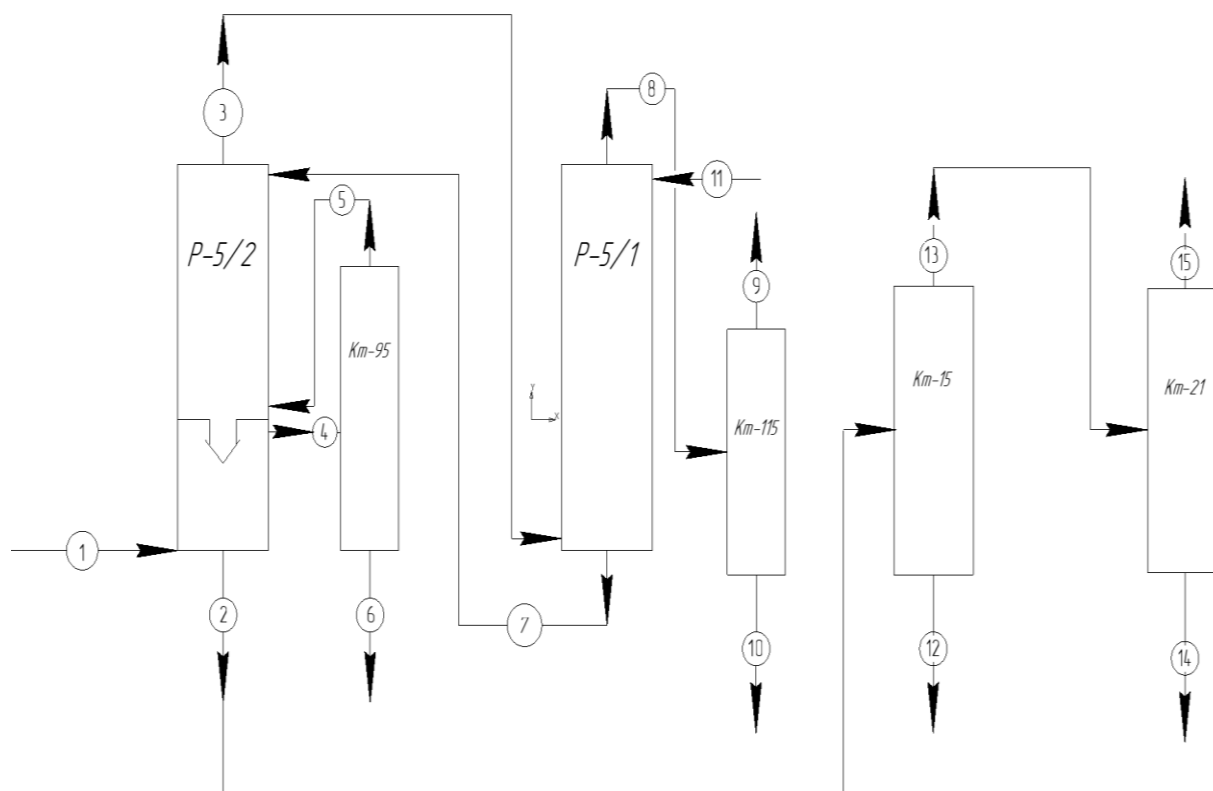


Рисунок 6 - Схема материальных потоков действующей схемы

Исходные данные:

Подача ИИФ в гидрататор составляет 20000 кг/ч. Во фракции процентное содержание изобутилена составляет 42,06 % масс. В процесс поступает 160 000 кг/час воды. Процентный состав компонентов представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Процентный состав компонентов

Место состава	Компонент	%масс.
Верх Кт-95	Изобутан	68,92
	Изобутилен	25,19
	ТМК	2,45
	С ₃ углеводороды	1,50
	Н-бутан	1,11
	Н-бутилены	0,79
	Бутадиен	0,04
Куб Кт-95	Вода	5,31 (от массы ТМК)
	С ₄ углеводороды	1,6 (от массы исходной ИИФ)
Верх Р-5/2	Изобутилен	14,15
Куб Р-5/2	С ₄ углеводороды	0,4 (от массы исходной ИИФ)
Верх Р-5/1	ТМК	0,5
	Изобутилен	3,21
Верх Кт-115	ТМК	0,03
Верх Кт-15	Вода	18,5

Масса изобутилена во входящей ИИФ:

$$G_{i-C_4H_8} = \frac{20000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 42,06 \%}{100 \%} = \frac{8412,0 \text{ кг}}{\text{ч}}$$

Масса инертных углеводородов в ИИФ фракции:

$$G_{i-C_4H_{10}} = 20000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 8412,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 11588,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

В выходящем из Р-5/2 потоке растворяется 0,4 % углеводородов от исходного количества:

$$G_{C_4} = \frac{20000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 0,4 \%}{100 \%} = 80,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

В углеводородной смеси содержание изобутилена составляет 40 %, а изобутана 60 %. Найдем их массы:

$$G_{i-C_4H_8} = \frac{80,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 40,0 \%}{100 \%} = 32,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{i-C_4H_{10}} = \frac{80,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 60,0 \%}{100 \%} = 48,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Также, в кубе колонны КТ-95 остается 1,6 % от исходной ИИФ:

$$G_{C_4} = \frac{20000,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,6 \%}{100 \%} = 320,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Содержание изобутилена в растворенных в кубе углеводородах составляет 40 %, а изобутана 60 %. Найдем их массы:

$$G_{i-C_4H_8} = \frac{320,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 40,0 \%}{100 \%} = 128,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{i-C_4H_{10}} = \frac{320,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 60,0 \%}{100 \%} = 192,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Инерты оставшиеся после вычета растворившихся углеводородов:

$$G_{i-C_4H_{10}} = 20000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 8412,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 48,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 192,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 11348,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Так как в верху колонны содержится 25,19 % изобутилена, то инертные компоненты составляют 72,36 % (без учета ТМК). Масса ИИФ:

$$G_{\text{ост ИИФ}} = \frac{11348,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 100 \%}{72,36 \%} = 15682,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Найдем изобутилен в верху колонны КТ-95:

$$G_{i-C_4H_8} = \frac{15682,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 25,19 \%}{100 \%} = 3950,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Прореагировавшего изобутилена:

$$G_{i-C_4H_8, \text{прор}} = 8412,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 3950,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 32,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 128,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 4301,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Состав пятого потока рассчитаем по формуле (1):

$$G_i = (C_i \cdot G_{\text{поток } 5}) \div 100 \%, \quad (1)$$

где, G_i – масса i -того компонента, кг/ч,

C_i – концентрация i -того компонента, %,

$G_{\text{поток } 5}$ – масса пятого потока, кг/ч.

Изобутан:

$$G_{i-C_4H_{10}} = \frac{15682,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 68,92 \%}{100\%} = 10808,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

ТМК:

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{15682,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 2,45 \%}{100\%} = 384,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

C_3 углеводороды:

$$G_{C_3} = \frac{15682,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,50 \%}{100\%} = 235,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Н-бутан:

$$G_{n-C_4H_{10}} = \frac{15682,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1,11 \%}{100\%} = 174,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Н-бутилены:

$$G_{n-C_4H_8} = \frac{15682,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 0,79 \%}{100\%} = 123,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Бутадиен:

$$G_{C_4H_6} = \frac{15682,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 0,04 \%}{100\%} = 6,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

По уравнению реакции:

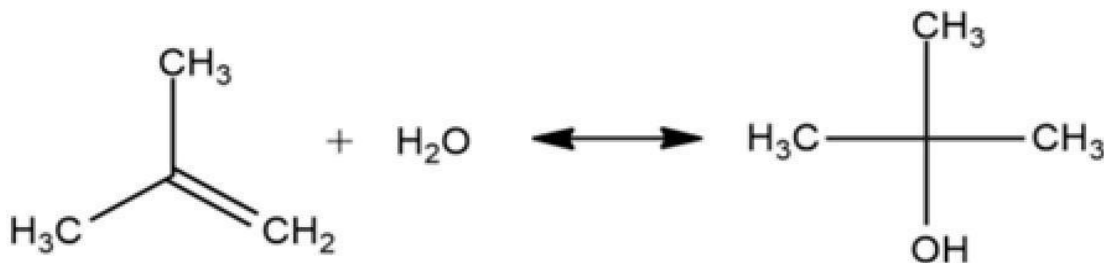


Рисунок 7 – уравнение реакции гидратации изобутилена с получением трет-бутилового спирта

Найдем количество кмоль изобутилена по формуле (2):

$$F_{i-C_4H_8} = F_{\text{ТМК}} = F_{\text{вода}}, \quad (2)$$

где, $F_{i-C_4H_8}$ – количество вещества изобутилена, кмоль,

$F_{\text{ТМК}}$ – количество вещества ТМК, кмоль,

$F_{\text{вода}}$ – количество вещества воды, кмоль.

Отсюда количество кмоль изобутилена:

$$F_{i-C_4H_8} = 4301,5 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \div 56,12 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 76,6483 \text{ КМОЛЬ}$$

Соответственно, КМОЛЬ ТМК и воды составят:

$$F_{\text{ТМК}} = F_{\text{вода}} = 76,6483 \text{ КМОЛЬ.}$$

На образование ТМК пошло воды:

$$G_{\text{ВОДЫ}} = 76,6483 \text{ КМОЛЬ} \cdot 18,02 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 1381,2 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

$$G_{\text{ТМК}} = 76,6483 \text{ КМОЛЬ} \cdot 74,12 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 5681,2 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

Вычтем ТМК, содержащийся в верху КТ-95:

$$G_{\text{ТМК куб КТ-95}} = 5681,2 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} - 384,2 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} = 5297,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

Известно, что содержание воды в кубе составляет 5,31% от массы ТМК:

$$G_{\text{вода куб КТ-95}} = \frac{5297,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 5,31 \%}{100 \%} = 281,3 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

В верху гидрататора Р-5/2 содержится 14,15 % изобутилена. Найдем его массу, зная, что углеводородные инерты, масса которых 11348,0 кг/ч, составляют: $100 - 14,15 = 85,85 \%$.

$$G_{i-C_4H_8 \text{ Р-5/2}} = \frac{11348,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 14,15 \%}{85,85 \%} = 1870,4 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

Прореагировавший в гидрататоре Р-5/2 изобутилен:

$$G_{i-C_4H_8, \text{прор Р-5/2}} = 3950,5 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} - 1870,4 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} = 2080,1 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

$$F_{i-C_4H_8} = F_{ТМК} = F_{вода} = 2080,1 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \div 56,12 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 37,0652 \text{ КМОЛЬ}$$

$$G_{воды} = 37,0652 \text{ КМОЛЬ} \cdot 18,02 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 667,9 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

$$G_{ТМК} = 37,0652 \text{ КМОЛЬ} \cdot 74,12 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 2747,3 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

Найдем поток 8:

В нем содержание углеводородных инертных остается таким же (11348,0 кг/ч), а изобутилена содержится – 3,21 %, а ТМК – 0,5 %.

Инерты составляют: $100 - (3,21 + 0,5) = 96,29 \%$.

Рассчитаем массовый состав:

ТМК:

$$G_{ТМК \text{ верх } P-5/1} = \frac{11348,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 0,5 \%}{96,29 \%} = 58,9 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

Изобутилен:

$$G_{i-C_4H_8 \text{ верх } P-5/1} = \frac{11348,0 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 3,21 \%}{96,29 \%} = 378,3 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

Прореагировавший в гидротаторе P-5/1 изобутилен:

$$G_{i-C_4H_8, \text{прор } P-5/1} = 1870,4 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} - 378,3 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} = 1492,1 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

$$F_{i-C_4H_8} = F_{ТМК} = F_{вода} = 1492,1 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \div 56,12 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 26,5877 \text{ КМОЛЬ}$$

$$G_{воды} = 26,5877 \text{ КМОЛЬ} \cdot 18,02 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 479,1 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

$$G_{ТМК} = 26,5877 \text{ КМОЛЬ} \cdot 74,12 \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} = 1970,7 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

Найдем поток 9:

В нем содержание углеводов остается таким же, что и в потоке 8 ($11348,0 \text{ кг/ч} + 378,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$ изобутилена), а содержание ТМК составляет 0,03 %.

ТМК:

$$G_{\text{ТМК верх КТ-115}} = \frac{(11348,0 + 378,3) \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 0,03 \%}{99,97 \%} = 3,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Прореагировавший в КТ-115 изобутилен:

$$G_{i-\text{C}_4\text{H}_8, \text{прор КТ-115}} = 378,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 376,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 1,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$F_{i-\text{C}_4\text{H}_8} = F_{\text{ТМК}} = F_{\text{вода}} = 1,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \div 56,12 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 0,0321 \text{ кмоль}$$

$$G_{\text{воды}} = 0,0321 \text{ кмоль} \cdot 18,02 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 0,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{ТМК}} = 0,0321 \text{ кмоль} \cdot 74,12 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 2,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Куб КТ-115 рассчитаем по формуле (3):

$$G_i = G_{i \text{ 8 поток}} - G_{i \text{ 9 поток}}, \quad (3)$$

где, $G_{i \text{ 8 поток}}$ — масса восьмого потока, кг/ч,

$G_{i \text{ 9 поток}}$ — масса девятого потока, кг/ч.

Соответственно, массы изобутилена и ТМК в кубе колонны КТ-115 составят:

Найдем изобутилен по формуле (4):

$$G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ куб КТ-115}} = G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ верх Р-5/1}} - G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ верх КТ-115}}, \quad (4)$$

где, $G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ куб КТ-115}}$ — масса изобутилена в кубе колонны КТ-115, кг/ч,

$G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ верх Р-5/1}}$ — масса изобутилена в верху колонны Р-5/1, кг/ч,

$G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ верх КТ-115}}$ — масса изобутилена в верху колонны КТ-115,

кг/ч.

$$G_{i-C_4H_8 \text{ куб КТ-115}} = 378,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 376,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 1,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Найдем ТМК по формуле (5):

$$G_{\text{ТМК куб КТ-115}} = G_{\text{ТМК верх Р-5/1}} - G_{\text{ТМК верх КТ-115}}, \quad (5)$$

где, $G_{\text{ТМК куб КТ-115}}$ – масса ТМК в кубе колонны КТ-115, кг/ч,

$G_{\text{ТМК верх Р-5/1}}$ – масса ТМК в верху колонны Р-5/1, кг/ч,

$G_{\text{ТМК верх КТ-115}}$ – масса ТМК в верху колонны КТ-115, кг/ч.

$$G_{\text{ТМК куб КТ-115}} = 58,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 3,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 55,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Рассчитаем водный поток:

В гидрататор Р-5/1 поступает 160000 кг/ч воды. Отняв количество воды, пошедшее на образование ТМК в гидрататоре, получим воду, которая поступит далее в гидрататор Р-5/2.

$$G_{\text{воды}} = 160000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 479,1 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 159520,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Поток 7 содержит воду, найденную выше, и ТМК, образованный в гидротаторе Р-5/1 ($G_{\text{ТМК}} = 1970,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$).

Поток 2 = поток 7 + ТМК, образовавшийся в гидрататоре Р-5/2, и вычитается вода, пошедшая на образование этого ТМК и под глухой тарелкой в Р-5/2 ($G_{\text{ТМК}} = 2747,3 \text{ кг/ч}$), а так же в потоке 2 содержатся углеводороды, растворившиеся из исходной ИИФ.

$$G_{\text{вода 2}} = 159520,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 667,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 281,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 158571,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{ТМК 2}} = 2747,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 1970,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 4718,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

В колонну КТ-15 поступает куб гидрататора Р-5/2. Известно, что в верх КТ-15 уходят все углеводороды, ТМК и частично вода (содержание воды в верху КТ-15 – 18,5 %), а в кубе остается вода.

Исходя из этого в КТ-15 поступает 158571,7 кг/ч воды, 4718,0 кг/ч ТМК, 32 кг/ч изобутилена и 48 кг/ч изобутана.

Посчитаем воду, пошедшую в верх колонны, которая составляет 20% в верхнем потоке:

$$G_{\text{вода верх}} = \frac{(4718,0 + 48,0 + 32,0) \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 100 \%}{80 \%} = 5997,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Вода, пошедшая в куб:

$$G_{\text{вода куб}} = 158571,7 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 5997,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 152574,2 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

В колонну КТ-21 поступает верх колонны КТ-15 и куб колонны КТ-95. Известно, что в кубе КТ-21 содержатся ТМК и вода, а все углеводороды отгоняются через верх.

Массы воды и ТМК в кубе КТ-21 найдем по формулам (6) и (7):

$$G_{\text{воды куб КТ-21}} = G_{\text{воды куб КТ-95}} \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + G_{\text{воды верх КТ-15}} \frac{\text{кг}}{\text{ч}}, \quad (6)$$

где, $G_{\text{воды куб КТ-21}}$ – масса воды в кубе колонны КТ-21, кг/ч,

$G_{\text{воды куб КТ-95}}$ – масса воды в кубе колонны КТ-95, кг/ч,

$G_{\text{воды верх КТ-15}}$ – масса воды в верху колонны КТ-15, кг/ч.

$$G_{\text{воды куб КТ-21}} = 281,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 5997,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 6278,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{ТМК куб КТ-21}} = G_{\text{ТМК куб КТ-95}} \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + G_{\text{ТМК верх КТ-15}} \frac{\text{кг}}{\text{ч}}, \quad (7)$$

где, $G_{\text{ТМК куб КТ-21}}$ – масса ТМК в кубе колонны КТ-21, кг/ч,

$G_{\text{ТМК куб КТ-95}}$ – масса ТМК в кубе колонны КТ-95, кг/ч,

$G_{\text{ТМК верх КТ-15}}$ – масса ТМК в верху колонны КТ-15, кг/ч.

$$G_{\text{ТМК куб КТ-21}} = 5297,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 4718,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 10015,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Массы углеводородов в верху КТ-21 найдем по формулам (8) и (9):

$$G_{i-C_4H_8 \text{ куб КТ-21}} = G_{i-C_4H_8 \text{ куб КТ-95}} \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + G_{i-C_4H_8 \text{ верх КТ-15}} \frac{\text{кг}}{\text{ч}}, \quad (8)$$

где, $G_{i-C_4H_8 \text{ куб КТ-21}}$ – масса изобутилена в кубе колонны КТ-21, кг/ч,

$G_{i-C_4H_8 \text{ куб КТ-95}}$ – масса изобутилена в кубе колонны КТ-95, кг/ч,

$G_{i-C_4H_8 \text{ верх КТ-15}}$ – масса изобутилена в верху колонны КТ-15, кг/ч.

$$G_{i-C_4H_8 \text{ куб КТ-21}} = 128,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 32,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 160,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{i-C_4H_{10} \text{ куб КТ-21}} = G_{i-C_4H_{10} \text{ куб КТ-95}} \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + G_{i-C_4H_{10} \text{ верх КТ-15}} \frac{\text{кг}}{\text{ч}}, \quad (9)$$

где, $G_{i-C_4H_{10} \text{ куб КТ-21}}$ – масса изобутана в кубе колонны КТ-21, кг/ч,

$G_{i-C_4H_{10} \text{ куб КТ-95}}$ – масса изобутана в кубе колонны КТ-95, кг/ч,

$G_{i-C_4H_{10} \text{ верх КТ-15}}$ – масса изобутана в верху колонны КТ-15, кг/ч.

$$G_{i-C_4H_{10} \text{ куб КТ-21}} = 192,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 48,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 240,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}.$$

Таблица 3 – Материальный баланс потоков действующей схемы

Компонент	Поток 1		Поток 2		Пото к 3		Поток 4		Поток 5	
	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
Изобутилен	8412,0	42,06	32,0	0,02	1870,4	14,15	4078,5	18,90	3950,5	25,19
Изобутан	11048,5	55,24	48,0	0,03	10808,5	81,77	11000,5	50,98	10808,5	68,92
ТМК	-	-	4718,0	2,89	-	-	5677,0	26,31	380,0	2,45
С ₃ углеводороды	235,2	1,18	-	-	235,2	1,78	235,2	1,09	235,2	1,50
Н-бутан	174,1	0,87	-	-	174,1	1,32	174,1	0,81	174,1	1,11
Н-бутилены	123,9	0,62	-	-	123,9	0,94	123,9	0,57	123,9	0,79
Бутадиен	6,3	0,03	-	-	6,3	0,05	6,3	0,03	6,3	0,04
Вода	-	-	158571,7	97,06	-	-	281,3	1,30	-	-
Итого	20000,0	100,00	163369,7	100,00	13218,4	100,00	21576,8	100,00	15678,5	100,00
Компонент	Поток 6		Поток 7		Пото к 8		Поток 9		Поток 10	
	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
Изобутилен	128,0	2,18	-	-	378,3	3,21	378,3	3,23	1,8	3,15
Изобутан	192,0	3,27	-	-	10808,5	91,71	10808,5	92,15	-	-
ТМК	5297,0	90,10	1970,7	1,22	58,9	0,50	3,5	0,03	55,4	96,85
С ₃ углеводороды	-	-	-	-	235,2	2,00	235,2	2,01	-	-
Н-бутан	-	-	-	-	174,1	1,48	174,1	1,48	-	-
Н-бутилены	-	-	-	-	123,9	1,05	123,9	1,06	-	-
Бутадиен	-	-	-	-	6,3	0,05	6,3	0,05	-	-
Вода	281,3	4,78	159520,9	98,78	-	-	-	-	-	-
Итого	5871,3	100,00	161491,6	100,00	11785,2	100,00	11729,8	100,00	57,2	100,00

Продолжение таблицы 3

Компонент	Поток 11		Поток 12		Поток 13		Поток 14		Поток 15	
	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
Изобутилен	-	-	-	-	32,0	0,53	-	-	160,0	40,00
Изобутан	-	-	-	-	48,0	0,80	-	-	240,0	60,00
ТМК	-	-	-	-	4718,0	78,67	10015,0	61,47	-	-
С ₃ углеводороды	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Н-бутан	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Н-бутилены	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Бутадиен	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Вода	160000,0	100,00	1525742,2	100,00	5997,5	20,00	6278,8	38,53	-	-
Итого	160000,0	100,00	1525742,2	100,00	10795,5	100,00	16293,8	100,00	400,0	100,00

3.1.2 Материальный баланс предлагаемой схемы

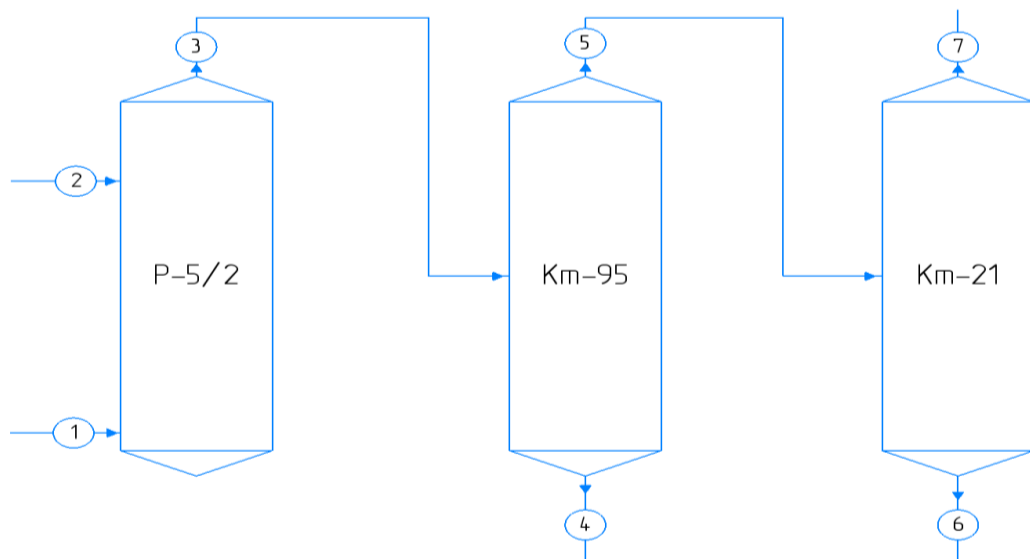


Рисунок 8 - Схема материальных потоков предлагаемой схемы

Рассчитаем количество получаемого ТМК по действующей схеме:

$$G_{\text{ТМК}} = \text{поток 2} + \text{поток 6} = 4718,0 + 5297,0 = 10015,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Найдем сколько изобутилена и воды пошло на образование 10015,0 кг/ч ТМК в соответствии со стехиометрией:

$$F_{\text{ТМК}} = 10015,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \div 74,12 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 135,1187 \text{ кмоль}$$

$$G_{i-\text{C}_4\text{H}_8} = 135,1187 \text{ кмоль} \cdot 56,12 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 7582,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$G_{\text{вода}} = 135,1187 \text{ кмоль} \cdot 18,02 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 2434,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Также, необходима вода, составляющая 5,31 % от массы ТМК:

$$G_{\text{вода}} = \frac{10015,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 5,31 \%}{100 \%} = 531,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Найдем общее количество воды, поступающей в процесс:

$$G_{\text{вода общ}} = 531,8 \text{ кг, ч} + 2434,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 2966,6 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Известно, что степень превращения изобутилена составляет 75 %, найдем массу изобутилена в исходной смеси по формуле (10):

$$G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ исх}} = \frac{G_{i-\text{C}_4\text{H}_8}}{X} \cdot 100 \%, \quad (10)$$

где, $G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ исх}}$ – масса изобутилена в исходной смеси, кг/ч,

$G_{i-\text{C}_4\text{H}_8}$ – масса изобутилена, кг/ч,

X – степень превращения изобутилена, %.

$$G_{i-\text{C}_4\text{H}_8 \text{ исх}} = \frac{7582,9}{75} \cdot 100 \% = 10110,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Доля изобутилена в исходной смеси 42,06 % масс., найдем массу входящего потока:

$$G_{\text{исх}} = \frac{10110,53 \cdot 100\%}{42,06 \%} = 24038,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Масса инертных углеводородов будет составлять:

$$G_{\text{инерт}} = 24038,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 10110,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 13927,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Найдем массу углеводородов в верху Р-5/2:

$$G_{\text{угл верх Р-5/2}} = 13927,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + \left(10110,5 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 7582,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \right) = 16455,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Масса верхнего потока в Р-5/2 составляет:

$$G_{\text{верх Р-5/2}} = 16455,4 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 10015,0 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} + 531,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 27002,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Найдем процентное содержание компонентов в верху Р-5/2:

$$G_{i-C_4H_8} = \frac{\left(10110,5 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} - 7582,9 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}\right) \cdot 100 \%}{27002,8 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}} = 9,36 \%$$

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{10015,0 \cdot 100 \%}{27002,8 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}} = 37,09 \%$$

$$G_{\text{вода}} = \frac{531,8 \cdot 100 \%}{27002,8 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}} = 1,97 \%$$

В куб КТ-95 уходит весь ТМК, вся вода и растворяется 1,6 % углеводородов от исходной ИИФ. Содержание изобутилена в растворенных в кубе углеводородах составляет 40 %, а изобутана 60 %. Найдем их массы:

$$G_{\text{углев}} = \frac{24038,3 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 1,6 \%}{100\%} = 384,6 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

$$G_{i-C_4H_8 \text{ куб}} = \frac{384,6 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 40 \%}{100 \%} = 153,8 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

$$G_{i-C_4H_{10} \text{ куб}} = \frac{384,6 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}} \cdot 60 \%}{100 \%} = 230,8 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

В верх КТ-95 уходят оставшиеся углеводороды, найдем массы изобутилена и изобутана, отняв растворившиеся в кубе:

$$G_{i-C_4H_8 \text{ верх}} = 2527,6 - 153,8 = 2372,8 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

$$G_{i-C_4H_{10} \text{ верх}} = 13259,3 - 230,8 = 13028,5 \frac{\text{КГ}}{\text{Ч}}$$

В колонне КТ-21 верхом отгоняются углеводороды, а кубом уходит ТМК и вода.

Составы компонентов в материальных потоках предлагаемой схемы указаны в таблице 4.

Таблица 4 – Материальный баланс потоков в предлагаемой схеме

Компонент	Поток 1		Поток 2		Поток 3		Поток 4	
	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс
Изобутилен	10110,5	42,06	-	-	2527,6	9,36	153,8	1,41
Изобутан	13259,3	55,16	-	-	13259,3	49,10	230,8	2,11
ТМК	-	-	-	-	10015,0	37,09	10015,0	91,62
С ₃ углеводороды	292,5	1,22	-	-	292,5	1,08	-	-
Н-бутан	208,9	0,87	-	-	208,9	0,77	-	-
Н-бутилены	153,2	0,64	-	-	153,2	0,57	-	-
Бутадиен	8,4	0,03	-	-	8,4	0,03	-	-
Вода	-	-	2966,6	100,00	531,8	1,97	531,8	4,86
Итого	24038,3	100,00	2966,6	100,00	27002,8	100,00	10931,4	100,00
Компонент	Поток 5		Поток 6		Поток 7			
	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч	% масс		
Изобутилен	2372,8	14,77	-	-	153,8	40,00		
Изобутан	13028,5	81,10	-	-	230,8	60,00		
ТМК	-	-	10015,0	94,96	-	-		
С ₃ углеводороды	292,5	1,82	-	-	-	-		
Н-бутан	208,9	1,30	-	-	-	-		
Н-бутилены	153,2	0,95	-	-	-	-		
Бутадиен	8,4	0,05	-	-	-	-		
Вода	-	-	531,8	5,04	-	-		
Итого	16064,3	100,00	10546,8	100,00	384,6	100,00		

3.2 Расчет теплового баланса

3.2.1 Физико-химические свойства исходных реагентов, конечного продукта и других компонентов реакционной смеси

«Ниже представлены таблицы 5, 6, 7, 8 и 9 с физическими характеристиками изобутана, трет-бутилового спирта и изобутилена, необходимыми для расчета теплового баланса» [21].

Таблица 5 – Зависимость давления насыщенного пара (p), теплоемкости (C_p), теплоты испарения (r) и плотности (ρ) изобутана от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	p , бар	r , кДж/кг	ρ , кг/м ³	$T, ^\circ\text{K}$	$C_p(\text{ж})$, кДж/кг·град
-10	1,081	363,8	592,3	120	1,727
0	2,18	345,8	569,4	140	1,774
10	2,98	335,7	557,3	150	1,805
20	3,45	-	551,1	160	1,838
25	3,99	324,9	544,8	170	1,875
30	5,25	313,4	531,8	180	1,909
40	6,79	300,4	518,2	190	1,941
50	8,63	286,0	-	200	1,969
60	10,84	270,2	-	210	2,003
70	-	-	480	220	2,044
80	16,45	231,2	-	240	2,140
90	19,93	206,8	428	250	2,189
100	23,89	177,9	-	260	2,233
110	28,38	141,9	-	-	-
120	-	-	353	-	-
125	33,44	86,45	-	-	-
130	36,47	-	-	-	-

Таблица 6 – Зависимость давления насыщенного пара (p), теплоемкости (C_p), теплоты испарения (r) и плотности (ρ) трет-бутилового спирта от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{кгс/см}^2$	$C_p(\text{ж}), \text{ккал/кг}\cdot\text{град}$	$C_p(\text{газ}), \text{ккал/кг}\cdot\text{град}$	$r, \text{ккал/кг}$	$\rho, \text{кг/м}^3$
1	2	3	4	5	6
30	-	0,7002	0,4042	-	-
40	-	0,7115	0,4145	-	-
50	-	0,7235	0,4241	-	-
60	-	0,7364	0,4338	-	-
70	-	0,7498	0,4439	-	-
80	-	0,7645	0,4548	-	-
90	1,259	0,7799	0,4660	-	-
100	1,905	0,7969	0,4778	-	-
110	2,525	0,8149	0,4895	-	-
120	3,553	0,8355	0,5023	-	-
130	5,166	0,8573	0,5158	-	-
140	8,510	0,8834	0,5307	94,63	-
150	11,23	0,9118	0,5465	89,26	623,0
160	13,54	0,9479	0,5642	83,63	604,4
170	16,24	0,9889	0,5831	-	584,0
180	19,23	1,046	0,6041	-	562,9
190	22,61	1,118	0,6264	-	539,6
200	27,25	1,226	0,6503	-	513,8

Таблица 7 – Термодинамические свойства изобутилена при различных температурах: c_{0p} (кДж/кг·град), i_0 (кДж/кг) и s_0 (кДж/ кг·град)

T, K	c_{0p}	i^0	s^0	T, K	c_{0p}	i^0	s^0
0	0	0	0	900	3,323	1850,8	7,900
298,16	1,590	304,6	5,237	1000	3,496	2191,9	8,258
300	1,596	307,6	5,246	1100	3,648	2550,1	8,600
400	1,983	486,6	5,762	1200	3,778	2921,8	8,923
500	2,406	702,6	6,239	1300	3,893	3306,1	9,230
600	2,634	951,53	6,692	1400	3,993	3700,9	9,522
700	2,896	1227,7	7,118	1500	4,081	4179,3	9,801
800	3,124	1529,2	7,520	-	-	-	-

Таблица 8 – Давление насыщенного пара изобутилена

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{мм.рт.ст}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{мм.рт.ст}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{бар}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{бар}$
-140	0,0062	-70	26,9	0	1,315	70	9,82
-130	0,038	-60	53,3	10	1,87	80	12,26
-120	0,175	-50	98,2	20	2,58	90	15,09
-110	0,646	-40	171	25	3,01	100	18,37
-100	1,99	-30	282	30	3,50	110	22,16
-90	5,30	-20	445	40	4,64	120	26,34
-80	12,5	-10	675	50	6,06	130	31,28

Таблица 9 – Теплоемкость c_p (кДж/ кг·град) жидкого изобутилена

T, K	c_p	T, K	c_p	T, K	c_p	T, K	c_p
140	1,904	170	1,941	200	2,005	230	2,086
150	1,915	180	1,960	210	2,034	240	2,116
160	1,926	190	1,981	220	2,059	250	2,150

3.2.2 Тепловой баланс реактора Р-5/2 по предложенной схеме без рецикла

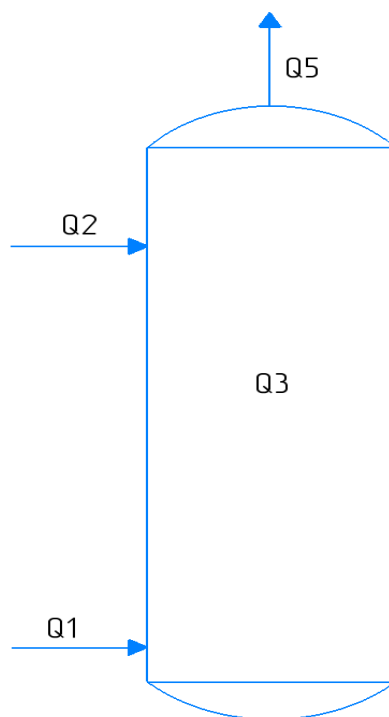


Рисунок 9 - Схема тепловых потоков в реакторе Р-5/2

Данные для теплового баланса взяты исходя из материального баланса предложенной схемы.

Энергетический баланс за один час для реактора Р-5/2 показан на формуле (11):

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_5, \quad (11)$$

где, Q_1 – количество тепла, приходящее с изобутан-изобутиленовой фракцией, кДж,

Q_2 – тепло, приходящее с водой, кДж,

Q_3 – тепло, выделяющееся в ходе реакции, кДж,

Q_5 – тепло, уходящее верхом, кДж.

Найдем количество тепла, приходящее с изобутан-изобутиленовой фракцией (ИИФ) в килоджоулях, зная, что теплота подачи $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, по формуле (12):

$$Q_1 = \sum_0^i m_i \cdot c_i \cdot T, \quad (12)$$

где, m_i – масса компонента, кг,

c_i – теплоемкость компонента, кДж/кг· $^{\circ}\text{C}$,

T – температура потока, К.

$$Q_1(\text{изобутилен}) = 10110,5 \cdot 2,605 \cdot 353 = 9297262 \text{ кДж}$$

Массы углеводородов примем за массу изобутана, так как их процентное содержание в изобутан-изобутиленовой фракции очень маленькое.

$$Q_1(\text{изобутан}) = 13927,8 \cdot 2,705 \cdot 353 = 13299169 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_1 = 22596431 \text{ кДж}$$

Количество тепла, приходящее с водой в кДж, при температуре водного потока $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, находится по формуле (13):

$$Q_2 = m_B \cdot c_B \cdot T, \quad (13)$$

где, m_B – масса воды, кг,

c_B – теплоемкость воды, кДж/кг·°С,

T – температура потока, К.

$$Q_2 = 2966,6 \cdot 4,19 \cdot 353 = 4387809 \text{ кДж}$$

Тепло, выделяемое в ходе реакции в кДж находится по формуле (14):

$$Q_3 = \Delta H_{p-ции}^0 \cdot 4,19 \cdot n, \quad (14)$$

где, $\Delta H_{p-ции}^0$ – энтальпия реакции, ккал/кмоль,

4,19 – коэффициент перевода килокалорий в килоджоули,

n – количество прореагировавшего изобутилена, кмоль.

$$Q_3 = 12000 \cdot 4,19 \cdot 135,15 = 6795342 \text{ кДж}$$

Найдем тепло, выходящее из реактора:

$$Q_5 = 22596431 \text{ кДж} + 4387809 \text{ кДж} + 6795342 \text{ кДж} = 33779582 \text{ кДж}$$

Найдем температуру теплового потока, уходящего верхом по формуле (15):

$$T = \frac{Q_5}{(m_{ТМК} \cdot c_{ТМК}) + (m_{i-C_4H_8} \cdot c_{i-C_4H_8})} \cdot \frac{Q_5}{(m_{i-C_4H_{10}} \cdot c_{i-C_4H_{10}}) + (m_B \cdot c_B)}, \quad (15)$$

где, $m_{ТМК}$ – масса ТМК, кг/ч,

$c_{ТМК}$ – теплоемкость ТМК, кДж/кг·°С,

$m_{i-C_4H_8}$ – масса изобутилена, кг/ч,

$c_{i-C_4H_8}$ – теплоемкость изобутилена, кДж/кг·°С,

$m_{i-C_4H_{10}}$ – масса изобутана, кг/ч,

$c_{i-C_4H_{10}}$ – теплоемкость изобутана, кДж/кг·°С.

$$T = \frac{33779582}{(10015,0 \cdot 2,72) + (2527,6 \cdot 2,605)} \cdot \frac{33779582}{(13927,8 \cdot 2,705) + (531,8 \cdot 4,19)} = 458 \text{ К}$$

Перевод полученных теплот в Вт производится по формуле (16):

$$Q_I = Q \cdot \frac{1}{4,19} \cdot 1,163, \quad (16)$$

где, Q – полученные теплоты в килоджоулях, кДж,

1/4,19·1,163 – коэффициент перевода килокалорий в килоджоули.

Таблица 10 – Энергетический баланс реактора Р-5/2

Статья прихода	Вт	Статья расхода	Вт
Q ₁ количество тепла, приходящее с изобутан-изобутиленовой фракцией	6271992	Q ₅ тепло, уходящее верхом из реактора	9376051
Q ₂ количество тепла, приходящее с водой	1217904	-	-
Q ₃ тепло реакции	1886153	-	-
Итого:	9376051	Итого:	9376051

3.2.3 Тепловой баланс реактора Р-5/2 по предложенной схеме с рециклом

Данные для теплового баланса взяты исходя из материального баланса предложенной схемы.

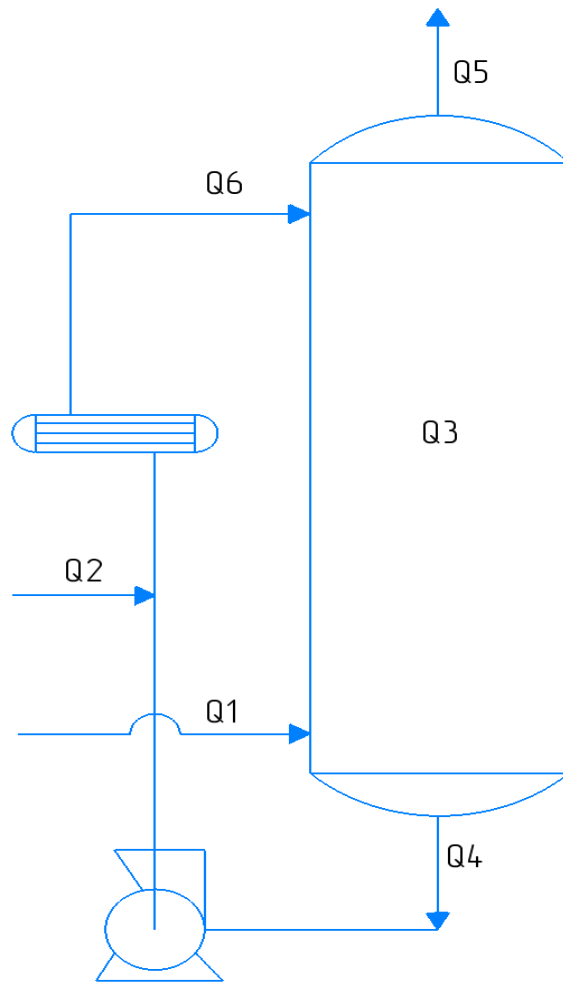


Рисунок 10 – Схема тепловых потоков в реакторе Р-5/2

Энергетический баланс за один час для реактора Р-5/2 показан на формуле (17):

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6, \quad (17)$$

где, Q_1 – количество тепла, приходящее с изобутан-изобутиленовой фракцией, кДж,

Q_2 – тепло, приходящее с водой, кДж,

Q_3 – тепло, выделяющееся в ходе реакции, кДж,

Q_4 – тепло, приходящее с рециркулирующей водой, кДж,

Q_5 – тепло, уходящее верхом, кДж,

Q_6 – тепло, уходящее с кубом, кДж.

Количество тепла, приходящее с ИИФ в килоджоулях, при температуре 40 °С находится по формуле (18):

$$Q_1 = \sum_0^i m_i \cdot c_i \cdot T, \quad (18)$$

$$Q_1(\text{изобутилен}) = 10110,5 \cdot 2,605 \cdot 313 = 8243748 \text{ кДж}$$

Массы углеводородов примем за массу изобутана, так как их процентное содержание в изобутан-изобутиленовой фракции очень маленькое.

$$Q_1(\text{изобутан}) = 13927,8 \cdot 2,705 \cdot 313 = 11792181 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_1 = 20035929 \text{ кДж}$$

Количество тепла, приходящее с водой в кДж находится по формуле (19):

$$Q_2 = m_v \cdot c_v \cdot T, \quad (19)$$

$$Q_2 = 2966,6 \cdot 4,19 \cdot 323 = 4014907 \text{ кДж}$$

Тепло, выделяемое в ходе реакции в килоджоулях находится по формуле (20):

$$Q_3 = \Delta H_{p-ции}^0 \cdot 4,19 \cdot n, \quad (20)$$

$$Q_3 = 12000 \cdot 4,19 \cdot 135,15 = 6795342 \text{ кДж}$$

Тепло, уходящее из реактора верхом в кДж, находится по формуле (21):

$$Q_5 = \sum_0^j m_j \cdot c_j \cdot T, \quad (21)$$

где, m_j – масса компонента, кг,

c_j – теплоемкость компонента, кДж/кг·°С,

T – температура потока, К.

$$Q_5(\text{изобутилена}) = 2527,6 \cdot 2,605 \cdot 351 = 2311124 \text{ кДж}$$

$$Q_5(\text{изобутана}) = 13927,8 \cdot 2,705 \cdot 351 = 13223819 \text{ кДж}$$

$$Q_5(\text{тмк}) = 10015,0 \cdot 2,72 \cdot 351 = 9561521 \text{ кДж}$$

$$Q_5(\text{воды}) = 531,8 \cdot 4,19 \cdot 351 = 782113 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_5 = 25878577 \text{ кДж}$$

Тепло, приходящее с рециркулирующей водой в кДж, находится по формуле (22):

$$Q_4 = m \cdot T \cdot \left(\sum_0^i \frac{\omega_i}{100} \cdot c_i \right), \quad (22)$$

где, m – масса рециркулирующей воды, кг;

T – температура потока, К;

ω_i – массовая доля компонента, %;

c_i – теплоемкость компонента, кДж/кг·°С» [13].

Тепло, уходящее с рециркулирующей водой в кДж, находится по формуле (23):

$$Q_6 = m \cdot T \cdot \left(\sum_0^i \frac{\omega_i}{100} \cdot c_i \right), \quad (23)$$

где, m – масса рециркулирующей воды, кг;

T – температура потока, К;

ω_i – массовая доля компонента, %;

c_i – теплоемкость компонента, кДж/кг·°С.

Энергетический баланс для реактора Р-5П:

$$\begin{aligned} 20035929 + 4014907 + 6795342 + m \cdot T \sum_0^i \frac{\omega_i}{100} \cdot c_i = \\ = 25878577 + m \cdot T \sum_0^i \frac{\omega_i}{100} \cdot c_i \end{aligned}$$

$$30846178 + m \cdot 353 \cdot \left(\frac{88}{100} \cdot 4,19 + \frac{12}{100} \cdot 2,72 \right) =$$

$$= 25878577 + m \cdot 363 \cdot \left(\frac{88}{100} \cdot 4,19 + \frac{12}{100} \cdot 2,72 \right)$$

$$30846178 + 1416,8 \cdot m = 25878577 + 1456,9 \cdot m$$

$$40,1 \cdot m = 4967601$$

$$m = 123880 \text{ кг}$$

$$Q_4 = 123880 \cdot 353 \cdot \left(\frac{88}{100} \cdot 4,19 + \frac{12}{100} \cdot 2,72 \right) = 175513283 \text{ кДж}$$

$$Q_6 = 123880 \cdot 363 \cdot \left(\frac{88}{100} \cdot 4,19 + \frac{12}{100} \cdot 2,72 \right) = 180485331 \text{ кДж}$$

Перевод полученных теплот в мегаватты производится по формуле (24):

$$Q_I = Q \cdot \frac{1}{4,19} \cdot 1,163, \quad (24)$$

Таблица 11 – Энергетический баланс реактора Р-5/2

Статья прихода	Вт	Статья расхода	Вт
Q_1 количество тепла, приходящее с изобутан-изобутиленовой фракцией	5561285	Q_5 тепло, уходящее верхом из реактора	7183003
Q_2 количество тепла, приходящее с водой	1114400	Q_6 тепло, уходящее с водой рецикла	50096525
Q_3 тепло реакции	1886153	-	-
Q_4 тепло, приходящее с рециркулирующей водой	48716455	-	-
Итого:	57278293	Итого:	57279528

3.2.4 Тепловой баланс колонны Кт-15 по действующей схеме

Данные для теплового баланса взяты исходя из материального баланса действующей схемы.

В ректификационной колонне Кт-15 разделяют кубовый поток колонны Р-5/2 и Кт-95 на азеотроп ТМК и воду.

в Кт-15 поступает поток с содержанием:

158571,7 кг/ч воды

4718,0 кг/ч ТМК

32 кг/ч изобутилена

48 кг/ч изобутана.

Ниже приведена схема поступающего и выходящего из колонны Кт-15 тепла с физическими потоками.

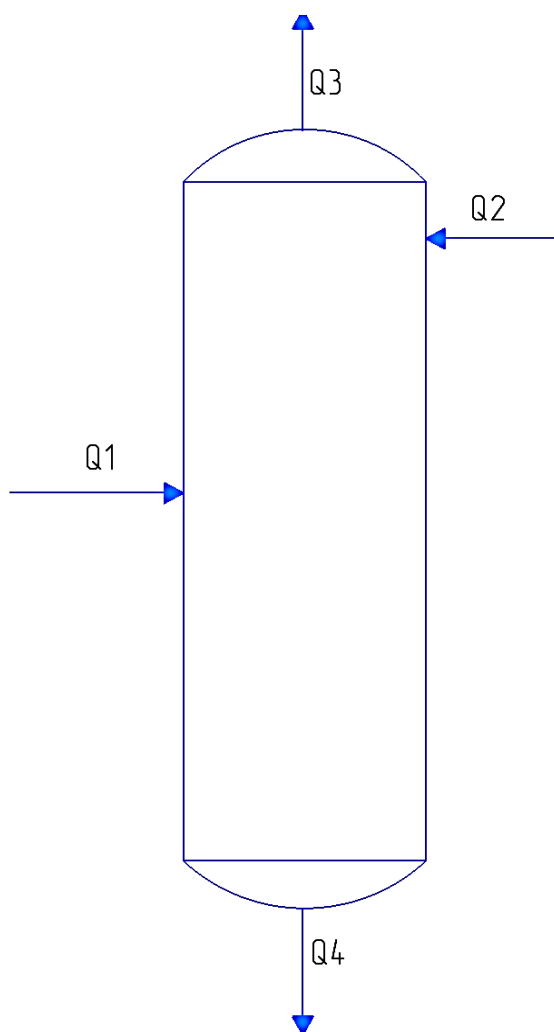


Рисунок 11- Схема тепловых потоков в реакторе Кт-15

«Разность между выходящим и поступающим теплом с физическими потоками составляет внешний тепловой поток, подводимый в кипятильник, рассчитывается по формуле (25):

$$Q_{\text{кип}} = Q_3 + Q_4 - (Q_1 + Q_2), \quad (25)$$

где, Q_1 – тепло, поступающее с кубовым потоком, кДж/час;

Q_2 – тепло, поступающее с флегмой, кДж/час;

Q_3 – тепло, выходящее с отгоном паров, кДж/час;

Q_4 – тепло, выходящее с кубовой жидкостью, кДж/час» [11].

Технологические параметры работы колонны следующие:

Темпера отгоняемых паров - 82 °С

Температура кубовой жидкости – 105 °С

Температура флегмы – 80 °С

Температура питания – 87 °С

Масса флегмы – 6000 кг/ч.

Запишем формулы (26) и (27) тепловых потоков прихода и расхода, соответственно:

$$Q_{\text{пр}} = Q_1 + Q_2, \quad (26)$$

где, $Q_{\text{пр}}$ – тепловой поток прихода, $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$.

$$Q_{\text{расх}} = Q_3 + Q_4, \quad (27)$$

где, $Q_{\text{расх}}$ – тепловой поток расхода, $\frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$.

Распишем подробнее в формулах Q_1 , Q_2 , Q_3 и Q_4 в формулах (28) и (29):

$$\begin{aligned} Q_{\text{пр}} = & ((m_{\text{в}} \cdot c_{\text{в}} + m_{\text{ТМК}} \cdot c_{\text{ТМК}} + m_{\text{i-C}_4\text{H}_8} \cdot c_{\text{i-C}_4\text{H}_8} +) \\ & + (m_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} \cdot c_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}})) \cdot t_{\text{питания}} + \\ & + m_{\text{флегмы}} \cdot c_{\text{флегмы}} \cdot t_{\text{флегмы}}, \end{aligned} \quad (28)$$

где, $t_{\text{питания}}$ – температура питания колонны, °С,

$m_{\text{флегмы}}$ – масса флегмы, кг/ч,

$c_{\text{флегмы}}$ – теплоемкость флегмы, кДж/кг·°С,

$t_{\text{флегмы}}$ – температура флегмы, °С.

$$\begin{aligned} Q_{\text{расх}} = & (m_{\text{в}} \cdot c_{\text{в}} + m_{\text{ТМК}} \cdot c_{\text{ТМК}} + m_{\text{i-C}_4\text{H}_8} \cdot c_{\text{i-C}_4\text{H}_8}) + \\ & + (m_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} \cdot c_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}})) \cdot t_{\text{отгоняемых}} + \\ & + m_{\text{в}} \cdot c_{\text{в}} \cdot t_{\text{куб}}, \end{aligned} \quad (29)$$

где, $t_{\text{отгоняемых}}$ – температура отгоняемых верхом углеводородов, °С,

$t_{\text{куб}}$ – температура в кубе колонны, °С.

Инертные углеводороды в отгоняемых парах примем за изобутан, так как их содержание в этих парах очень мало.

$$\begin{aligned}
Q_{\text{пр}} &= \left(158571,7 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 4,19 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} \right) + \\
&+ \left(4718,0 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 2,72 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} + 32 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 2,605 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} + \right. \\
&\left. + 48 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 2,705 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} \right) \cdot 87 \text{ }^{\circ}\text{C} + 6000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot \\
&\cdot \left(\frac{9,36}{100} \cdot 2,605 + \frac{37,09}{100} \cdot 2,72 + \frac{1,97}{100} \cdot 4,19 + \frac{51,58}{100} \cdot 2,705 \right) \cdot \\
&\cdot 80 \text{ }^{\circ}\text{C} = 60249778 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} \\
Q_{\text{расх}} &= \left(29335,8 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 4,19 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} \right) + \\
&+ \left(4718,0 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 2,72 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} \right) \\
&+ \left(32 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 2,605 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} + 48 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 2,705 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} \right) \cdot \\
&\cdot 82 \text{ }^{\circ}\text{C} + 129235,9 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \cdot 4,19 \frac{\text{кДж} \cdot \text{град}}{\text{кг}} \cdot 105 \text{ }^{\circ}\text{C} = \\
&= 68006313 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}
\end{aligned}$$

Найдем тепло кипятильника по формуле (30):

$$Q_{\text{кип}} = Q_{\text{расх}} - Q_{\text{пр}}, \quad (30)$$

где, $Q_{\text{кип}}$ – тепло кипятильника, кДж/ч.

$$Q_{\text{кип}} = 68006313 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} - 60249778 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}} = 7756535 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}$$

Найдем количество подаваемого пара по формуле (31):

$$m_{\text{пар}} = \frac{Q_{\text{кип}}}{r_{\text{в}}}, \quad (31)$$

где, $m_{\text{пар}}$ – масса пара, кг/ч,

$r_{\text{в}}$ – теплота парообразования воды, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$.

$$m_{\text{пар}} = \frac{7756535 \frac{\text{кДж}}{\text{ч}}}{2014,0 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}} = 3851,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

Полученные данные приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Энергетический баланс колонны КТ-15

Наименование потоков	Тепловой поток, кДж/час	
	Приход	Расход
Питание колонны	58939158	-
Флегма	1310620	-
Отгоняемые пары	-	11148979
Кубовая жидкость	-	56857334
Тепло кипятильника	7756535	-
Итого	68006313	68006313

Заключение

В данной дипломной работе была рассмотрена и усовершенствована технология получения концентрированного водного раствора трет-бутилового спирта. Проведён анализ современной литературы и патентных источников, позволивший выявить основные существующие подходы к синтезу данного соединения, а также определить их преимущества и недостатки.

На основе анализа была предложена усовершенствованная технологическая схема, направленная на повышение эффективности процесса.

Были рассчитаны материальный и тепловой балансы как для исходного, так и для модернизированного варианта схемы. Результаты расчётов подтвердили рациональность внесённых изменений — усовершенствование позволило снизить энергозатраты и расход воды.

Также была разработана новая схема установки с подробным описанием её работы.

Таким образом, достигнуты цели дипломной работы: проведён анализ существующих технологий, предложено и обосновано усовершенствование схемы производства трет-бутилового спирта, а также выполнены расчёты, подтверждающие эффективность предложенных решений.

Список используемых источников

1. Abella L., Caspillo P. Study of the kinetics of tert-butanol dehydration catalyzed by ion exchange resins// Int. J. Chem Kinet -2019-31 №12 с.854-859. (Дата обращения: 20.11.2024).
2. Didenko L.P., Kolesnikova A.M., Voronetskii M.S., Savchenko V.I., Domashnev I.A., Sementsova L.A. Kataliz v promyshlennosti – Catalysis in Industry, 2018, No. 2, pp. 7-14. [in Russian]. (Дата обращения: 20.11.2024).
3. Gates B.C., Rodriguez William. General and Specific Acid Catalysis in Sulfonic Acid Resin. «Journal of Catalysis», 2017, Volume 31, Number 1, s.27. (Дата обращения: 08.12.2024).
4. Jakub Brzeski, Piotr Skurski. «The mechanisms of isobutene hydration yielding tert-butanol catalyzed by a strong mineral acid (H₂SO₄) and Lewis-Bronsted superacid (HF/SbF₅) » - 2019. (Дата обращения: 08.12.2024).
5. Vafai K., Alkire R.L., Tien C.L. // Journal of Energy Resources Technology. 2019. Vol. 107. P. 642-647. (Дата обращения: 11.03.2025).
6. Амелин А.Г. Общая химическая технология / А.Г. Амелин. – М.: Химия, 2018. – 400 с. (Дата обращения: 16.11.2024).
7. Байгузин, Ф.А. Перспективы интенсификации процесса получения изобутилена полимеризационной чистоты / Ф.А. Байгузин, Д.А. Бурмистров, А.В. Раков, С.А. Ирдинкин, А.В. Клинов // Химическая промышленность сегодня. -2016. - №4. - С. 5-12. (Дата обращения: 18.12.2024).
8. Бурмистов Д.А. Диссертация «Интенсификация процесса получения изобутилена каталитическим разложением трет-бутилового спирта». – 2019 г. (Дата обращения: 18.12.2024).
9. Бухтияров В.И. Мороз Б.Л., Бекк И.Э., Просвирина И.П. // Катализ в промышленности. 2018. (Дата обращения: 18.12.2024).
10. Венгряжина Т.В., Баунов А.М. Производство концентрированного изобутилена за рубежом. «Промышленность СК», М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 2017, №8, с. 16-19. (Дата обращения: 20.02.2025).

11. Д. Д. Зыков, В. А. Деревицкая, Е. Б. Тростянская и др. Общая химическая технология органических веществ: [Учеб. пособие для хим. техникумов] /; 2-е изд., перераб. - Москва: Химия, 1966. - 608 с.: ил., карт.; 22 см. 2018. – 528с. (Дата обращения: 05.03.2025).
12. Кирпичников, П.П. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: учеб. пособие для вузов / П.П. Кирпичников, В.В. Береснев, Л.М. Попова. - 2-е изд., перераб. - Л.: Химия, 1986. 224 с. (Дата обращения: 10.02.2025).
13. Коренев К.Д., Корольков Б.В., Заворотный В.А. Закономерности расходования изобутилена при гидратации содержащей его смеси углеводородов в присутствии трет-бутилового спирта и макропористого сульфокатионитного катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. 2019. № 12. С. 31 – 33. (Дата обращения: 16.11.2024).
14. Крючков А.П. Общая технология синтетических каучуков, 1969 г., М., Издательство «Химия» - 560с. (Дата обращения: 18.11.2024).
15. Кузьмин, В.З. Развитие технологии получения высококонцентрированного изобутилена / В.З. Кузьмин, И.А. Каюмов, И.И. Сафарова, Д. Х. Сафин, В.А. Шепелин // Катализ в промышленности. - 2013. - №2. - С. 22-27. (Дата обращения: 13.03.2025).
16. Литвин О.Б. Основы технологии синтеза каучуков, М., Издательство «Химия», 1964 г. – 648с. (Дата обращения: 18.11.2024).
17. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры, М.:Химия, 2019. – 224с. (Дата обращения: 22.02.2025).
18. Мищенко К.П., Равдель А.А..Краткий справочник физико-химических величин/под ред. Мищенко К.П., Равдель А.А./Седьмое издание. 2017. 200 с. (Дата обращения: 05.03.2025).
19. Патент RU2 062 270C1. МПК: C07D 319/06 C07C 31/12. Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана и триметилкарбинола / Шапиро А.Л., Сеницын А.В., Абрамов Н.В., Головачев А.М., Старшинов Б.Н. (Дата обращения: 22.11.2024).

20. Патент RU 2 139 272 C1. МПК: C07C 29/48 C07C 31/12. Способ получения трет-бутилового спирта / Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ ХТ», Товарищество с ограниченной ответственностью «Нефтехимстарт» /Павлов С.Ю., Суровцев А.А., Карпов О.П., Покровская З.А., Суровцева Э.А., Голубчиков О.А., Чуркин В.Н. (Дата обращения: 22.11.2024).

21. Патент RU 2304138 U1. МПК: C07C31/12/ C07C29/04. Способы получения третичного бутилового спирта / Капустин П.П, Федотов Ю.И, Токарь А.Е, Вольский В.И, Кузнецов В.В, Сучков Ю.П. / Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Тольяттикаучук». (Дата обращения: 22.11.2024).

22. Патент SU 218866 A1. МПК: C07C 31/12 C07C 27/12. Способ получения трет-бутилового спирта /Антоновский В.Л., Безбородова Л.Д., Габбязова-Гриниченко Д.К., Ясельман М.Э. (Дата обращения: 22.11.2024).

23. Патент RU 2 715 430 C1. МПК: C07C 27/12 C07C 29/50 C07C 407/00 C07C 29/132 C07C 31/12 C07C 409/04. Способ получения трет-бутилового спирта / Иванов Д. П., Дубков К.А., Строконь Е.В., Пирютко Л.В., Харитонов А.С., Носков А.С./Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». (Дата обращения: 22.11.2024).

24. Технологический регламент производства изобутилена высокой степени чистоты ТР-БК-4-35-19/ ОАО «Тольяттикаучук». – Тольятти, 2021. (Дата обращения: 28.01.2025).

25. Хазипов М.Р., Галимова А.Т., Сагдеев А.А. Научная работа «Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионно-обменного катализатора КУ-2ФПП гидратации изобутилена» - 2016 г. (Дата обращения: 18.12.2024).