

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

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана на модифицированном алюмохромовом катализаторе»

Студент

К.К. Аришина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

И.В. Цветкова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018г.

Тольятти 2018

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 59 с., 4 рисунка, 22 таблицы, использован 34 источник, 5 л. графического материала.

БУТАДИЕН-1,3 ДИВИНИЛ, ОДНОСТАДИЙНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ, МОНОМЕР ДЛЯ СК, КАТАЛИЗАТОРЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является технология получения бутадиена-1,3 одностадийным дегидрированием н-бутана на усовершенствованном модифицированном катализаторе.

Цель работы – оптимизация процесса производства бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана на усовершенствованном, модифицированном алюмохромовом катализаторе.

Графическая часть выполнена на 5 листах и включает технологическую схему процесса дегидрирования н-бутана под вакуумом, адиабатический реактор шахтного типа, основные и побочные реакции, таблицу материального баланса и таблицу сравнительных характеристик катализатора.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы одностадийного дегидрирования н-бутана до бутадиена-1,3, способы получения и применяемые катализаторы. Проведена сравнительная характеристика существующего и предлагаемого катализаторов. Доказано, что предлагаемый катализатор является более активным и долгосрочным, тем самым повышает выход целевого продукта.

Проведены расчеты материального и теплового баланса при работе на разных катализаторах.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ВВЕДЕНИЕ

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	5
1.1 Области применения бутадиена.....	5
1.2 Методы получения бутадиена-1,3. Выбор оптимального метода.....	7
1.2.1 Основные методы получения бутадиена-1,3.....	7
1.2.4 Дегидрирование н-бутана до бутадиена-1,3.....	10
1.2.5 Выделение бутадиена из C <sub>4</sub> - фракций пиролиза нефти.....	14
1.3 Физико-химические основы выбранного метода.....	16
1.4 Катализаторы дегидрирования.....	19
1.5 Патентная часть.....	22
1.6 Предлагаемое техническое решение.....	28
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	30
2.1 Характеристика сырья и готового продукта.....	30
2.2 Аналитический контроль производства бутадиена-1,3.....	34
2.3 Описание технологической схемы процесса.....	37
2.4 Описание основного аппарата технологической схемы.....	39
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	41
3.1 Материальный баланс действующей установки.....	41
3.2 Теловой баланс действующей установки .....	45
3.3 Материальный баланс проектной установки.....	50
3.4 Тепловой баланс проектной установки.....	52
4 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА.....	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	57

## ВВЕДЕНИЕ

ООО «СИБУР Тобольск» — масштабное предприятие по переработке углеводородного сырья и выпуску полимеров, входящее в состав крупнейшего холдинга в Российской Федерации «СИБУР Холдинг». Стабильное развитие компании обеспечивает наличие собственной сырьевой базы.

Предприятие «СИБУР Тобольск» производит: полипропилен, сжиженные газы (пропан, изобутан, н-бутан), легковоспламеняющиеся жидкости (изопентан, н-пентан, гексан), мономеры (бутадиен и изобутилен), а также метил-трет-бутиловый эфир.

Одним из самых востребованных продуктов, производимых на предприятии «СИБУР Тобольск», считается бутадиен-1,3 (дивинил), который является мономером для производства синтетических каучуков, хлоропрена, термоэластопластов и латексов. По данным Ассоциации «Синтезкаучук», в Тобольске производится порядка 40 процентов российского бутадиена в год. Тобольский бутадиен поставляется на Красноярский ЗСК, «Пластик» (г. Узловая), «Воронежсинтезкаучук», АО «Ефремовский завод СК» [1].

Целью бакалаврской работы является - оптимизация процесса производства бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана на усовершенствованном, модифицированном алюмохромовом катализаторе.

Задачи бакалаврской работы:

- Провести патентный поиск по катализаторам дегидрирования углеводородов;
- Рассчитать материальный и тепловой балансы действующей и предлагаемой установки в присутствии выбранных катализаторов;
- Представить принципиальную технологическую схему в присутствии предлагаемого катализатора.

## 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1.1 Области применения бутадиена

Бутадиен-1,3 или дивинил – это один из крупнотоннажных мономеров в производстве синтетического каучука. Исходя из литературных данных, три четверти производимого бутадиена идет на изготовление синтетического каучука различных видов: 1,4-цис-бутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-метилвинилпиридиновых, бутадиен-нитрильных и  $\alpha$ -метилстирольных. Оставшаяся часть отправляется на синтез акрилонитрил-бутадиенстирольных пластиков (АБС-пластиков), адипонитрила, себациновой кислоты, термоэластопластов и других продуктов.

Исходя из назначения мономера, бутадиена-1,3 делится на несколько марок: марки «А» и марки «Б».

В зависимости от массовой доли бутадиена 1,3 и степени его чистоты, бутадиен марки «А», в свою очередь, делится на высший и первый сорт. Такой вид применяют при синтезе синтетического каучука путем стереоспецифической полимеризации, которая требует повышенных требований к чистоте используемых мономеров, вследствие чего получают продукты высшего качества, превышающие по свойствам некоторые СК. Например, 1,4-цис-бутадиеновый синтетические каучуки.

Бутадиен марки «Б», в свою очередь, делится на первый сорт. Такой вид бутадиена применяют для синтеза латексов путем эмульсионной полимеризации, при производстве хлоропрена, бутадиен-стирольных каучуков, акрилонитрил-бутадиенстирольных пластиков и т.д.

На рисунке 1 представлена схема переработки бутадиена в синтетические каучуки, эластомеры и продукцию на их основе.

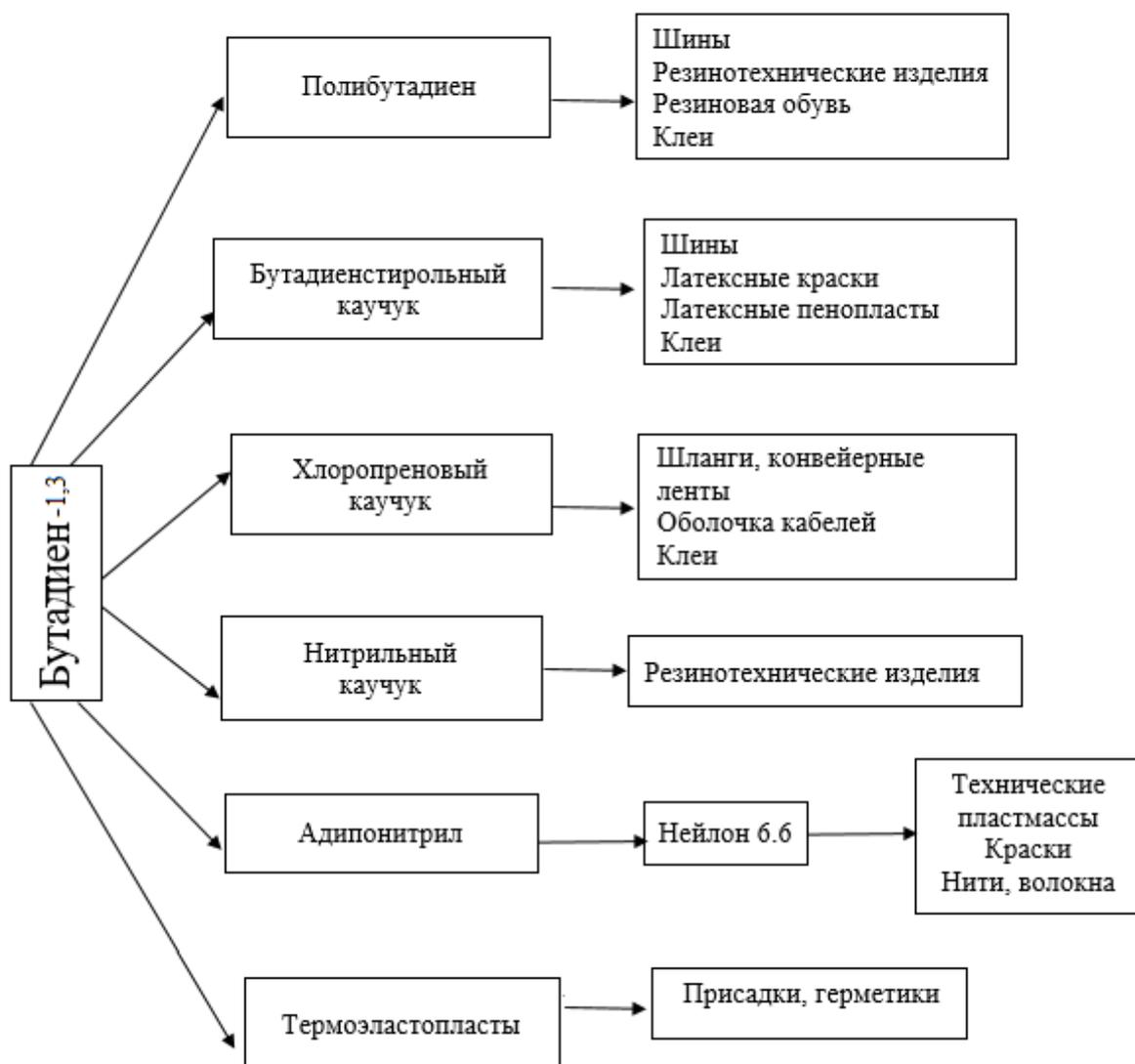


Рисунок 1 - Схема переработки бутадиена в синтетические каучуки, эластомеры и продукцию на их основе.

Из схемы, представленной на рисунке 1 видно, что бутадиен-1,3 главным образом используется в качестве мономера для синтетического каучука, который, в свою очередь, находит применение для огромного количества изделий, необходимых в жизни современного человека.

Таким образом, потребность в бутадиене-1,3 как в мономере очень высока, а способы его получения будут развиваться и совершенствоваться.

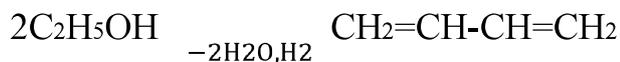
## 1.2 Методы получения бутадиена-1,3. Выбор оптимального метода

Существует множество промышленных способов получения бутадиена (дивинила), отличающиеся между собой экономичностью, числом технологических стадий и видом используемого сырья, основные из них:

- каталитическое разложение этилового спирта по методу С.В. Лебедева;
- из ацетилена по методу Кучерова – Остромысленского;
- из ацетилена и муравьиного альдегида по методу Реппе;
- окислительное дегидрирование н-бутана;
- двух- и одностадийное дегидрирование н-бутана;
- выделение бутадиена из C<sub>4</sub>- фракций крекинга и пиролиза жидких нефтепродуктов (нефти).

### 1.2.1 Получение бутадиена-1,3 по методу Лебедева

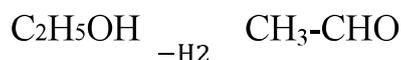
Впервые в промышленности бутадиен-1,3 был получен по методу С.В. Лебедева в 1932 г. каталитическим разложением этилового спирта. Именно с этого метода началась история развития синтеза мономеров для производства каучуков. Данный процесс описывается уравнением химической реакции:



Реакция протекает в присутствии оксидного катализатора, обладающего дегидрирующим и дегидратирующим действием. Оптимальные условия проведения процесса: T = 370°C и P = 0,1 МПа.

Метод С.В. Лебедева состоит из 4 стадий:

- 1) получение ацетальдегида дегидрированием этилового спирта:



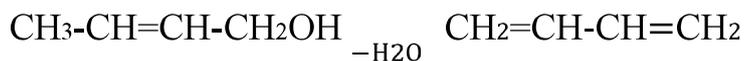
- 2) ацетальдегид конденсируется до кротонового альдегида:



3) карбонильная группа, принадлежащая кротоновому альдегиду, восстанавливается водородом и образуется кротиловый спирт:



4) образование бутадиена-1,3, за счет дегидратации кротилового спирта:



Из-за принципиальных недостатков метода, таких как низкая селективность, многостадийность, сложное разделение продуктов реакции и т.д., данный способ перестал быть рентабелен.

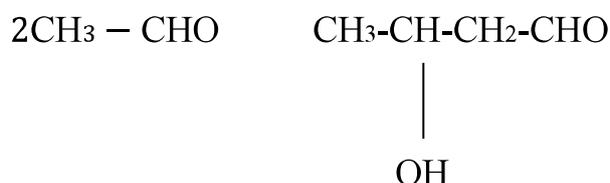
### 1.2.2 Получение бутадиена-1,3 по методу Кучерова-Остромысленского

В данном методе бутадиен-1,3 синтезируют из ацетиленов в несколько стадий:

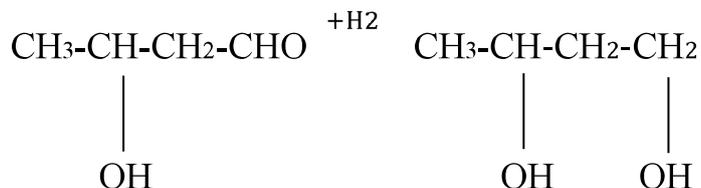
1) при  $T=92-97^\circ\text{C}$  и  $P=0,1\text{МПа}$ , в присутствии катализатора -  $\text{HgSO}_4$  образуется ацетальдегид за счет гидратации ацетиленов (реакция Кучерова):



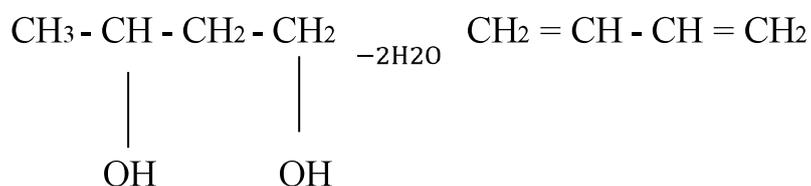
2) при  $T=20^\circ\text{C}$  и в присутствии  $\text{KOH}$  протекает альдольная конденсация полученного ацетальдегида:



3) затем ацетальдоль подвергается каталитическому гидрированию в бутенгликоль-1,3 при  $T=55-70^\circ\text{C}$  и  $P=30\text{МПа}$ :



4) образование бутадиена-1,3 путем дегидратации бутиленгликоля-1,3 при соблюдении условий:  $T=270-280^{\circ}\text{C}$  и  $P=0,1$  МПа, катализатор-  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на носителе:

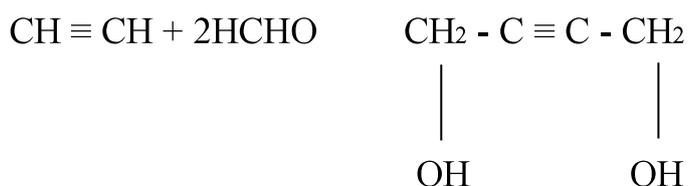


Выход целевого продукта достаточно высокий - 80% от теоретического. Однако, из-за трудности проведения процесса, многостадийности и дороговизны исходных продуктов, данный метод не используется.

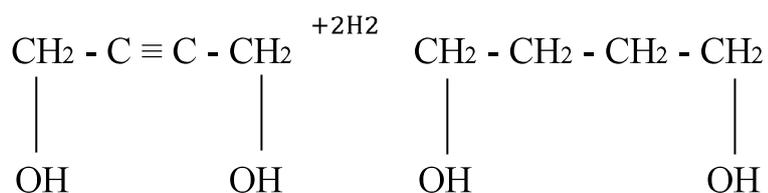
### 1.2.3 Получение бутадиена-1,3 по методу Реппе

Позднее был предложен еще один способ получения бутадиена-1,3 из ацетилена через бутин-2-диол-1,4, так называемый метод Реппе. Он складывается из 4 последовательных стадий:

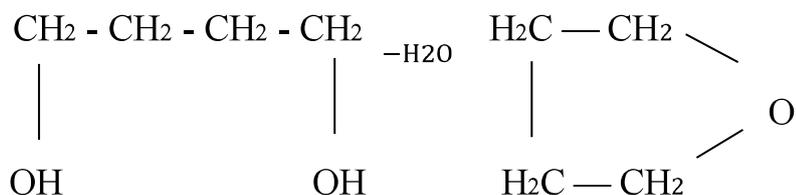
1) при  $T=100^{\circ}\text{C}$  и  $P=0,5$  МПа, с применением катализатора- ацетиленида меди, образуется бутиндиол -1,4 за счет конденсации ацетилена с формальдегидом:



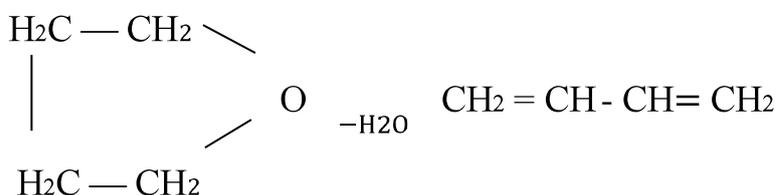
2) при  $T=180-200^{\circ}\text{C}$  и  $P=28$  МПа в присутствии катализатора – смесь Cr, Ni, Cu нанесенной на носитель, полученный бутиндиол -1,4 подвергается гидрированию в бутандиол-1,4:



3) полученный бутандиол-1,4 при  $T=260^{\circ}\text{C}$  и  $P=7$  МПа и катализаторе- $\text{H}_3\text{PO}_4$  путем дегидратации превращается в тетрагидрофуран:



4) образование бутадиена-1,3 происходит за счет дегидратации тетрагидрофурана при  $T=260-270^{\circ}\text{C}$  и  $P=0,2$  МПа с использованием катализатора-  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ :



Рассмотренные выше методы получения бутадиена-1,3 в настоящее время не представляют промышленного интереса, так как на смену пришли более выгодные способы получения дивинила – каталитическое дегидрирование н-бутана. Себестоимость бутадиена-1,3, синтезируемого из этанола, несколько выше, так как стоимость н-бутана в 7,5 раз меньше этанола.

#### 1.2.4 Дегидрирование н-бутана до бутадиена-1,3

Процесс дегидрирования играет важную роль в нефтехимической промышленности, он лежит в основе синтеза ненасыщенных углеводородов, которые являются ценными мономерами для производства синтетического каучука, а также различных органических продуктов.

Технологический процесс производства бутадиена-1,3 может осуществляться тремя способами: окислительным, двухстадийным и одностадийным дегидрированием н-бутана.

а) Окислительное дегидрирование н-бутана

Процесс окислительного дегидрирования н-бутана может быть представлен несколькими вариантами:

-окислительное дегидрирование в присутствии галогенов;

-окислительное дегидрирование кислородом с применением катализаторов.

В случае окислительного дегидрирования в присутствии галогенов (чаще всего применяют I<sub>2</sub>) протекают обратимые реакции:



А в случае окислительного дегидрирования н-бутана кислородом, процесс описывается уравнением:



При добавлении кислорода равновесие реакции смещается в сторону образования бутадиена. Данные реакции почти необратимы, и являются экзотермическими, то есть при протекании выделяют тепло, эти положения обуславливают их небольшую энергоемкость; протекают при низких температурах и при высоком давлении, причем выход целевого продукта выше, чем при прямом дегидрировании.

В качестве катализаторов окислительного дегидрирования н-бутана применяют оксиды и соли металлов переменной валентности IV, V и VI групп периодической системы [3].

Недостаток процесса – маленький выход бутадиена, приблизительно 30-40 % при 50-60 %-ной селективности.

б) Двухстадийное дегидрирование н-бутана

Технология получения бутана по данному метода включает в себя следующий набор операций:

- дегидрирование исходного сырья в бутены;

- выделение ББФ из контактного газа;

- выделение бутановой фракции из ББФ и возврат ее на I стадию дегидрирования;

- дегидрирование бутиленовой фракции;

- выделение и очистка бутадиена.

На первой стадии образуются бутены, с применением пылевидного хром-железо-цинкового катализатора К-5:



На второй стадии н-бутены превращаются в бутадиен-1,3 при использовании катализатора К-16 либо КНФ (кальций-никель-фосфатный):



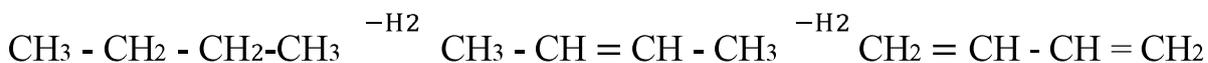
Данные реакции являются обратимыми и протекают с поглощением тепла, то есть эндотермические. Для переноса химического равновесия реакции в сторону целевого продукта – бутадиена, нужно повысить температуру и концентрации исходных углеводородов, а парциальное давление углеводородов понизить.

Не смотря на большой выход целевого продукта, процесс двухстадийного дегидрирования н-бутана имеет ряд недостатков: сложная технологическая схема, большие затраты пара и большое количество побочных продуктов.

в) Одностадийное дегидрирование н-бутана

Метод одностадийного дегидрирования бутана до бутадиена-1,3, так называемый способ Гудри, имеет ряд преимуществ перед двухстадийным процессом: во-первых, отсутствует необходимость разделения газовых смесей после каждой стадии, и, как следствие, упрощается технологическая схема; во-вторых, более низкие энерго- и капитальные затраты.

Процесс одностадийного дегидрирования бутана до бутадиена-1,3 описывается уравнением:



В общем виде способ получения бутадиена-1,3 путем одностадийного дегидрирования н-бутана можно представить следующим образом:

- очистка бутановой фракции;
- дегидрирование н-бутана в присутствии катализатора;
- сжатие реакционной массы и выделение из него фракции C<sub>4</sub>;
- выделение целевого продукта - дивинила из фракции C<sub>4</sub>
- отдувка углеводородов и регенерация катализатора.

Процесс одностадийного дегидрирования н-бутана осуществляется при небольшом парциальном давлении и при высоких температурах, не превышающих температуру разложения бутана ( $\leq 600^\circ\text{C}$ ). В данном методе пар для снижения парциального давления не применяется, вследствие этого процесс реализовывается под вакуумом.

К достоинства одностадийного процесса относится упрощённая технологическая схема производства, так как отсутствует вторая стадия дегидрирования и нет необходимости разделять бутан-бутиленовую фракцию, простое теплообменное оборудование, небольшой расход водяного пара, осуществление регенерации катализатора подачей воздуха.

Недостатки процесса: короткие циклы контактирования и регенерации, низкий выход бутадиена -1,3.

Однако, несмотря на недостатки, данная технология повсеместно распространена на российском рынке. Это обуславливается следующими факторами: обилием сырья, т.к. наблюдается устойчивый рост производства сжиженных газов, а также наличием спроса из-за положительной тенденцией увеличения производства синтетических каучуков. Приблизительно 53 % синтезируемого бутадиена-1,3 производят одностадийным способ дегидрирования н-бутана [5].

### 1.2.5 Выделение бутадиена из C<sub>4</sub>- фракций пиролиза нефти

Независимо от способа получения, бутадиен-1,3 образуется вместе с углеводородами близкими по летучести. Поэтому появляется необходимость выделения целевого продукта из смеси, для этого применяют два метода: хемосорбцию и экстрактивную ректификацию.

В первом случае хемосорбентом служит водно-аммиачный раствор ацетата меди, который с бутадиеном-1,3 образует медно-аммиачно-ацетатный комплекс. При нагревании этот комплекс разлагается с выделением дивинила [3].



В процессе хемосорбции необходимо проводить регенерацию поглотительного раствора активным углем, который следует восстанавливать для повторного использования – это считается существенным недостатком метода.

Метод экстрактивной ректификации является более перспективным. Для его проведения применяют экстрагенты – полярные разделяющие агенты, не образующие азеотропы. В промышленности чаще всего используют ацетонитрил, диметилформаид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, фурфурол [3].

Выделяют одно- и двухступенчатую экстрактивную ректификацию, отличающиеся между собой вспомогательными материалами и энергозатратами. При одноступенчатой экстрактивной ректификации бутадиен извлекают вместе с примесями, от которых необходимо дополнительно очищать целевой продукт. Например, примеси в виде ацетиленовых соединений, удаляются путем селективного гидрирования на катализаторах.

Чаще всего для выделения бутадиена-1,3 из C<sub>4</sub> фракций пиролиза нефти применяют двухступенчатую, экстрактивную ректификацию, при которой происходит разделение за счет дробной десорбции: бутадиен-1,3 отби-

рается сверху, как верхний продукт, а ацетиленовые соединения – снизу, в качестве нижнего продукта.

Выделение бутадиена из  $C_4$ - фракций пиролиза нефти считается трудоемким и энергоемким процессом. В настоящее время в промышленности применяют метод двухступенчатой экстрактивной ректификации с использованием ацетонитрила в качестве полярного экстрагирующего агента. Данный метод позволяет получать чистый бутадиен-1,3, пригодный для стереоспецифической полимеризации.

В таблице 1 представлены различия методов хемосорбции и одно- и двухступенчатой экстрактивной ректификации.

Таблица 1— «Расход материалов и энергии» [3].

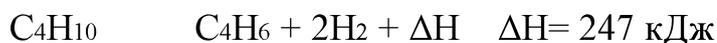
Процесс	Расход, %		
	Вспомогательные материалы	Энергозатраты	Всего
Хемосорбция	45,8	54,2	100,0
Одноступенчатая экстрактивная ректификация:			
-с фурфуролом	2,7	59,0	61,7
-с ацетонитрилом	2,3	47,5	49,8
Двухступенчатая экстрактивная ректификация:			
-с ацетонитрилом	2,5	35,7	38,2
-с диметилформамидом	5,1	27,7	42,8
-с N-метилпирролидоном	6,0	33,2	39,2
-с диметилацетамид	4,7	37,2	41,9

Таким образом, рассмотрев различные способы получения бутадиена можно сделать вывод, что наиболее перспективным и рентабельным в настоящий момент является процесс одностадийного дегидрирования бутана под

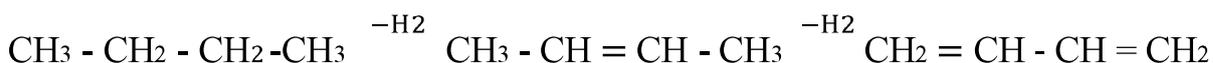
вакуумом. Невзирая на невысокий выход бутадиена-1,3, этот метод имеет огромные перспективы в развитии.

### 1.3 Физико-химические основы выбранного метода

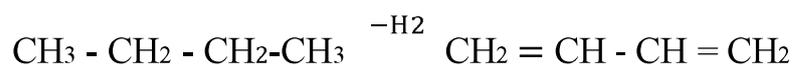
Процесс одностадийного дегидрирования н-бутана в бутадиен-1,3 (дивинил) является каталитическим, осуществляется на неподвижном алюмохромовом катализаторе в адиабатических условиях с регенерированным циклом. Описывается суммарным уравнением:



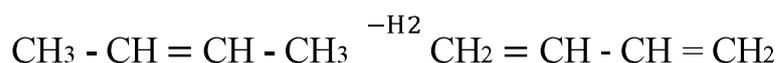
Процесс осуществляется в одну стадию, но фактически имеют место две последовательные реакции. Сначала образуются бутилены, которые при дальнейшем дегидрировании превращаются в бутадиен-1,3:



Экспериментально доказано, что при дегидрировании бутан-бутиленовой фракции, скорость реакции образования бутадиена из н-бутана



в 25 раз меньше, чем скорость реакции образования бутадиена-1,3 из бутилена



Н-бутилены все время находятся в реакционной зоне, а равновесный состав смеси зависит от правильно подобранных условий, то есть температуры и давления.

Для обеспечения одностадийности процесса необходимо учитывать, что содержание бутиленов в контактном газе не должно превышать содержа-

ния в смеси, поступающей на дегидрирование, иначе дегидрированию подвергнутся бутены.

Исходя из графика, представленного на рисунке 2, следует, что выход бутадиена-1,3 увеличивается при повышении температуры и понижении давления бутана. Однако, с возрастанием температуры процесса селективность реакции падает и начинают развиваться побочные реакции, оптимальной температурой процесса считается  $T=580-600^{\circ}\text{C}$ , не выше температуры разложения н-бутана и н-бутиленов. А приемлемым давлением считается  $P = 0,014 - 0,024$  МПа, его удастся достигнуть при проведении дегидрирования в условиях вакуума, разбавление водяным паром в данном случае не применяют, так как используемые алюмохромовые катализаторы закоксовываются.

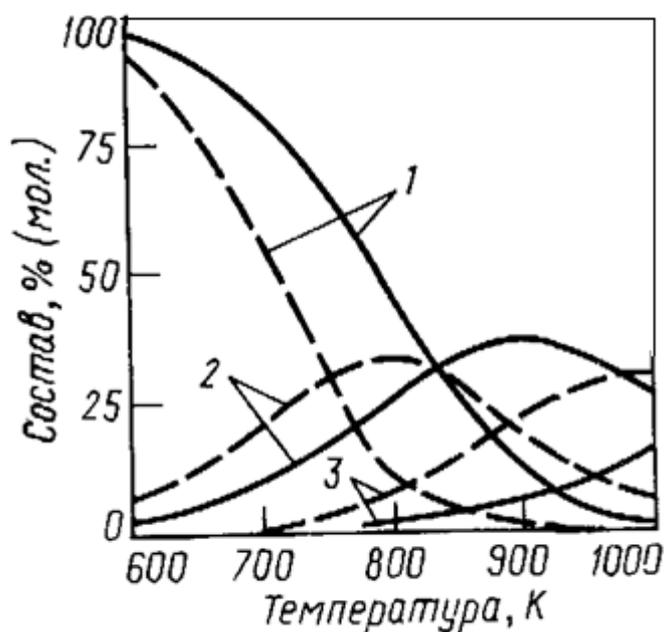
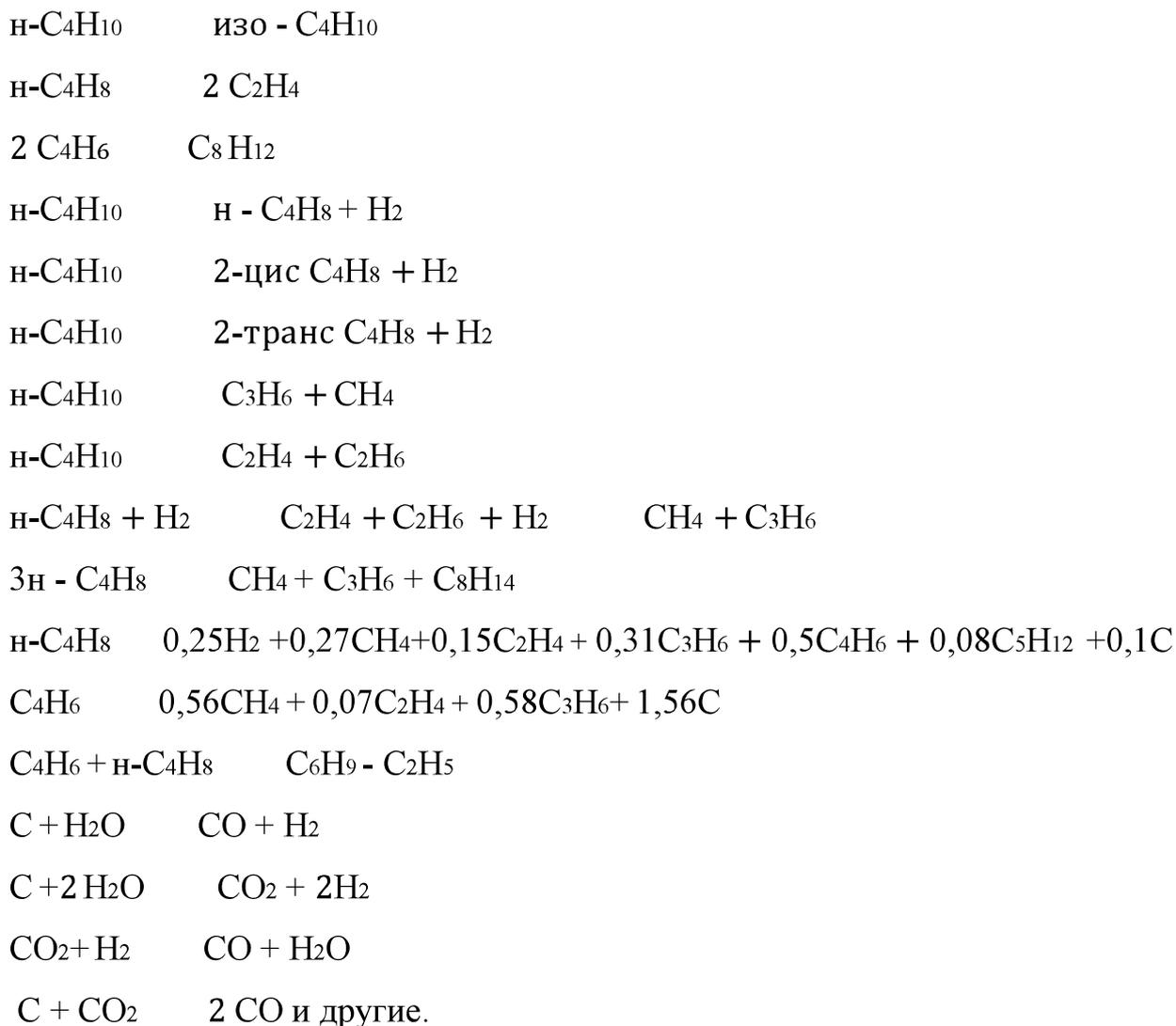


Рисунок 2 – «Зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании бутана в бутены и бутадиен от температуры и давления. Сплошные линии - 0,1 МПа, штриховые-0,01 МПа. 1 – бутан; 2 – бутены; 3 – бутадиен» [2].

На ряду с основной реакцией процесса протекают побочные с образованием легких, тяжелых углеводородов и кокса:



Для сокращения частоты появления побочных реакций и их подавления важно соблюдать условия проведения процесса: оптимальные температура, давление, время контакта, применение эффективного катализатора.

Одностадийное дегидрирование *n*-бутана осуществляется по регенеративному принципу. При регенерации катализатора, то есть выжигании отложившегося на нем кокса, выделяется тепло, необходимое для проведения эндотермической реакции дегидрирования в адиабатическом режиме. Разогретый регенерированный катализатор выступает в роли теплоносителя. К катализатору добавляют инертный теплоноситель – предварительно обожженные гранулы оксида алюминия, что позволяет увеличить его способность аккумулировать тепло. Отношение катализатора к носителю составляет 1:3 [24].

Катализатору, по своей природе, свойственно ускорять реакцию процесса, тем самым он сокращает время ее протекания, следовательно, побочные реакции, такие как крекинг и изомеризация, не успевают развиваться [23].

При дегидрировании в течении 10-15 минут контактная масса охлаждается на 20-25°C, а катализатор начинает закоксовываться, поэтому процесс осуществляется с чередованием циклов восстановления и регенерации.

Основные показатели одностадийного дегидрирования н-бутана до бутадиена-1,3: степень конверсии н-бутана 20 %, селективность по бутадиену составляет 50-60 % (в расчете на превращенное сырье), содержание целевого продукта в контактном газе 11-13 %, выход кокса 2,8 % в расчете на сырье.

#### 1.4 Катализаторы дегидрирования

Одностадийное дегидрирование н-бутана до бутадиена-1,3 относится к каталитическим процессам. Катализаторы, используемые для данной технологии, должны соответствовать повышенным требованиям, это обусловлено протекающими окислительно-восстановительными циклами дегидрирования, а также жесткими условиями регенерации катализатора.

Промышленные катализаторы дегидрирования должны обладать следующими характеристиками:

- высокой каталитической активностью и селективностью при высокой температуре;
- повышенной стабильностью в среде интенсивного коксообразования;
- высокой температурной стабильностью в окислительно-восстановительных средах;
- возможностью многократной регенерации путем выжигания кокса;
- большой теплоёмкостью и механической прочностью.

Выделяют две группы катализаторов, применяемых при дегидрирова-

нии бутана: платиновые и металлооксидные.

а) Платиновые катализаторы

Платиновые катализаторы - это многокомпонентные высокодисперсные системы, с содержанием платины не более 1 масс. %.

Существует несколько вариантов приготовления платиновых катализаторов, как правило применяют технологию, заключающуюся в нанесении смеси платины с промотором на носитель - термостойкий оксид алюминия, с последующей сушкой и прокаливанием катализатора.

В состав платинового катализатора, помимо платины, входят различные промоторы, в роли которых выступают щелочные и щелочноземельные металлы, а также элементы подгруппы Cu, Zn, Ge, P, Se, Ga [28].

Одним из главных преимуществ платиновых катализаторов является их стабильность, а также повышенная производительность и селективность в жестких условиях эксплуатации. А недостатком – дороговизна платины, как благородного металла. После окончания срока эксплуатации (колеблется от полугода до года) платиновый катализатор направляется на переработку и извлечения платины из отработанного катализатора [20].

б) Металлооксидные катализаторы

Самыми распространенными катализаторами для дегидрирования низших парафинов (C1-C5) являются металлооксидные катализаторы, которые при больших температурах приобретают способность адсорбировать водород на поверхности. Данные катализаторы, содержащие железо, никель, медь и кобальт являются малоселективными в процессах одностадийного дегидрирования н-бутана [19].

Наиболее эффективными признаны оксидные алюмохромовые катализаторы с добавлением промоторов - окиси щелочных или щелочноземельных металлов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaO}$ ), которые блокируют активные центры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тем самым подавляют побочные реакции.

Существует три варианта приготовления алюмохромовых катализаторов:

- 1) соосаждение гидроксидов алюминия и хрома аммиаком из растворов солей;
- 2) гранулы  $Al_2O_3$  пропитывают растворами соединений хрома;
- 3) смешение высокодисперсных кристаллических соединений оксидов хрома и алюминия.

Все перечисленные способы завершаются стадией термообработки синтезируемого катализатора [6].

Достоинством алюмохромовых катализаторов является высокая термостабильность, простота приготовления и доступность компонентов. А к недостаткам алюмохромовых катализаторов можно отнести их чувствительность к водяному пару, который применяют для снижения парциального давления системы, поэтому процесс одностадийного дегидрирования ведут в вакууме. В данном процессе катализатор не только ускоряет реакцию, но и выступает в роли теплоносителя, именно поэтому к нему предъявляют повышенные требования. В процессе дегидрирования на катализаторе откладываются различные углеводороды в виде кокса, а аккумулирующее тепло расходуется на проведение эндотермической реакции. Закоксованный катализатор отправляется на регенерацию, где происходит обжиг кокса и катализатор снова нагревается и активируется.

В настоящее время процесс одностадийного вакуумного дегидрирования н-бутана до бутадиена осуществляется на импортном алюмохромовом катализаторе Гудри. Способ приготовления данного катализатора достаточно прост:  $\gamma-Al_2O_3$  — носитель пропитывают 18% хромовой кислотой. Также в состав катализатора дополнительно добавляют 2-10 % промоторов, чаще всего используют  $Na_2O$ , которые блокирует активные центры  $Al_2O_3$ , тем самым подавляют развитие побочных реакций. По истечению срока службы алюмохромового катализатора его отправляют на переработку с целью выделения оксида алюминия для его дальнейшей переработки

В таблице 2 представлены основные характеристики катализатора Гуд-

ри.

Таблица 2 — Основные характеристики катализатора Гудри

Химический состав, % (масс.)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 18 Na <sub>2</sub> O — 0,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 81,6
Способ приготовления	Пропитка оксида алюминия хромовой кислотой
Условия эксплуатации: тип реактора	Полый с неподвижным слоем
Температура дегидрирования, °С	530-630
Температура регенерации, °С	600-700
Продолжительность дегидрирования, ч	0,12-0,25
Продолжительность регенерации, ч	0,12-0,25
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	700-720
Селективность, %	70-85
Срок службы, г	2

### 1.5 Патентная часть

С целью определения технического уровня разрабатываемой темы бакалаврской работы был произведен патентный поиск по международной патентной классификации (МПК) C07C5/333, C07C11/167, C07C5/333, B01J 21/04.

Результаты патентного поиска внесены в таблицу 3.

Таблица 3- Список патентов

Номер документа	Название документа	Патентообладатель	Формула изобретения
1	2	3	4
Патент №2082708 МПК C07C5/333 C07C11/167	Способ получения бутадиена-1,3	ООО "Тобольск-Нефтехим"	Данный патент направлен на увеличение выхода бутадиена-1,3 на пропущенное сырье, а также на увеличение стабильности катализатора. Поставленная задача достигается тем, что в отличие от известного прототипа каталитический слой формируют из смеси катализатора и теплоносителя не с одинаковым составом во всем объеме, а изменяющимся по высоте слоя. При этом содержание катализатора увеличивают сверху вниз, а теплоносителя соответственно в обратном направлении. Соотношение теплоноситель катализатор ограничивают пределами: ниже 2,8 по массе наблюдается стекание катализатора и недостаточный теплоотвод; выше 6,5-слой работает непроизводительно [13].
V01J21/12 V01J23/04 V01J23/26 V01J35/10 C07C5/333	Катализатор дегидрирования C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> парафиновых углеводородов	Открытое акционерное общество "Нижекамскнефтехим"	Данное изобретение направлено на разработку нового катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> . Катализатор дегидрирования C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> парафиновых углеводородов, представляющий собой алюмооксидный носитель, модифицированный оксидом кремния, на котором распределены активный компонент оксид хрома, промотор оксид калия, отличающийся тем, что оксид кремния закреплен на оксиде алюминия в форме окиснокремниевых структур Si(OSi) <sub>n</sub> (O-) <sub>4-n</sub> , где n от 1 до 4. Полученный катализатор дегидрирования обладает высокой активностью, селективностью и термической стабильностью [18].



## Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
<p>Патент № 2178399 МПК C07C5/333 C07C11/00</p>	<p>Способ каталитического дегидрирования углеводородов</p>	<p>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН</p>	<p>Данное изобретение направлено на разработку процесса дегидрирования в стационарном слое с длительным межрегенерационным периодом работы катализатора при сохранении высоких выходов целевого продукта.</p> <p>Задача решается способом каталитического дегидрирования углеводородов, включающим пропускание реакционной газовой смеси через слой катализатора при температуре 400 - 800°C, подвод тепла в зону эндотермической реакции осуществляют фильтрацией дисперсного твердого теплоносителя, нагретого до 400 - 800°C, через неподвижный слой катализатора, при этом фильтрацию твердого дисперсного теплоносителя осуществляют в одном направлении сверху вниз, что является предпочтительным вариантом проведения способа [14].</p>
<p>Патент №2026110 МПК B01J37/16 B01J23/26</p>	<p>Способ приготовления алюмохромового катализатора для дегидрирования</p>	<p>Научно-производственное предприятие "Ярсинтез"</p>	<p>Цель изобретения - получение катализатора с повышенной активностью.</p> <p>Указанная цель достигается способом приготовления алюмохромового катализатора для дегидрирования углеводородов путем многократной пропитки комбинированного носителя, представляющего собой смесь переосажденного гидроксида алюминия и оксида алюминия, раствором хромовой кислоты, в котором предварительно растворяют 2-3 мас.% оксида алюминия от общей массы катализатора, с последующей формовкой, сушкой после каждой пропитки и термообработкой [15].</p>

## Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
<p>Патент №670324 МПК B01J 21/04 B01J 23/02, B01J 31/18</p>	<p>Катализатор для одностадийного дегидрирования н-бутана и способ его получения</p>	<p>Институт неорганической и физической химии АН Азербайджанской ССР</p>	<p>Целью данного патента является получение катализатора с высокой активностью, который готовят путем совместного соосаждения растворимых солей компонентов, отличающимся тем, что вначале подвергают совместному осаждению водные растворы сернокислого алюминия и сернокислого хрома алюминатом натрия с получением алюмохромового гидрогеля и пропиткой его калиевой щелочью и смешением с кальцийникельфосфатным гидрогелем, полученным осаждением из водных растворов хлористых солей никеля и кальция фосфатом алюминия, с последующим пропитыванием водным раствором азотнокислого кобальта [16].</p>
<p>Патент № 2428250 МПК B01J23/26 B01J23/00 B01J21/04 C07C5/333</p>	<p>Усовершенствованный процесс дегидрирования</p>	<p>ЗЮД-КЕМИ ИНК. (US)</p>	<p>Данный патент заключается в разработке системы каталитического слоя дегидрирования, на основе алюмохромового катализатора дегидрирования, который дополнительно включает в себя, по меньшей мере, один компонент, который является каталитически инертным по отношению к реакциям дегидрирования или побочным реакциям, таким как крекинг или коксообразование, но при этом генерирует тепло в результате помещения данного компонента в условия восстановительных и/или окислительных реакций [17].</p>

Выводы по патентному поиску:

В поисках наилучшего технического решения для разрабатываемой

темы бакалаврской работы, помимо патентного поиска, был произведен поиск по открытым печатным источникам. Результаты поиска представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Список открытых печатных источников

Название журнала, номер, год	Название статьи	Автор(ы)	Сущность предлагаемых технических решений
1	2	3	4
«Катализ в промышленности» 2009, №1	Изучение термостабильности алюмохромовых катализаторов для процесса одностадийного дегидрирования н-бутана	Бабенко В.С., Пахомов Н.А., Буянов Р.А.	В данной работе, исходя из наблюдаемых причин дезактивации катализатора, использовали экспресс-методику предсказания срока его службы путем прокаливания при $T=700-1000^{\circ}\text{C}$ и измерения активности в процессе дегидрирования н-бутана. Установлено, что введение в катализатор при пропитке, наряду с Cr и Na, 1,0 мас. % Се повышает термостабильность алюмохромового катализатора и увеличивает его активность и селективность. Показано, что добавление в алюмохромовый катализатор в процессе пропитки 0,1 мас.% железа не приводит к изменению его термостабильности и снижению активности в процессе дегидрирования [21].

## Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
«Мембраны» 2006, № 1 (29)	Катализатор дегидрирования низших С3-С4 парафинов в стационарном слое на новом алюмооксидном керамометаллическом носителе	Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Бабенко В.С., Титков А.И., Буянов Р.А.	В данной научной работе изучено влияние соотношения порошкообразного металлического алюминия и продукта термохимической активации гиббсита в исходной шихте на текстурные и прочностные свойства получаемых керамометаллических $Al_2O_3-Al$ носителей. Определен оптимальный состав исходной шихты, обеспечивающий получение носителя с наилучшими текстурно-механическими характеристиками. Показано, что хромоксидный катализатор, нанесенный на новый керамометаллический носитель – кермет, по каталитической активности и селективности находится на уровне лучших мировых аналогов [22].

## 1.6 Предлагаемое техническое решение

В ходе изучения каталитического процесса одностадийного дегидрирования н-бутана под вакуумом, были выявлены некоторые недостатки применяемого катализатора Гудри, устранив которые можно сократить капиталовложения, тем самым снизить себестоимость бутадиена-1,3. Во-первых, необходимость импорта, что требует дополнительных расходов, во-вторых, небольшой срок службы катализатора, и, в-третьих, небольшой выход целевого продукта - бутадиена-1,3.

Основываясь на научной работе [22] можно предположить техническое решение путем модификации используемого катализатора, а именно – заменить глиноземный носитель (прокаленный  $Al_2O_3$ ) на новый, высокоактивный и селективный керамометаллический носитель - кермет. Керметы являются гетерофазными композициями, обладающими механической прочностью, высокой износостойкостью и термостойкостью.

Существует несколько способов приготовления керамометаллических носителей, в работе [22] рассмотрен метод, «закрывающийся в гидротермальной обработке порошкообразной алюминиевой шихты, помещенной в ячейку специального формовочного устройства. В процессе обработки происходит взаимодействие металлического алюминия с парами воды с образованием гидроксидной алюминиевой фазы и увеличение объема шихты в замкнутом пространстве, что приводит к возникновению эффекта самозапрессовки. В результате получаемый кермет приобретает форму ячейки формовочного устройства и обладает высокой механической прочностью» [22]. Затем полученный кермет цилиндрической формы отправляют на прокаливание, после чего измельчают в гранулы, которые пропитывают 18% окисью хрома.

В данной разработке [22] «с целью существенного снижения стоимости и изменения текстурных характеристик носителя на основе кермета в исходную шихту, помимо металлического алюминия, добавляется продукт термо-

химической активации (ТХА) гиббсита, который в условиях синтеза легко регидратируется в гидроксидную фазу».

Таким образом, новый, модифицированный катализатор, нанесенный на керамометаллическую подложку, обладает мезопористой структурой, обеспечивающей снижение внутридиффузионного торможения, и высокой удельной поверхностью, что способствует увеличению активности катализатора и селективности. Благодаря особенному методу получения кермета, улучшаются механические свойства катализатора и его срок службы. Вдобавок керамометаллический носитель лучше аккумулирует тепло, необходимое для эндотермической реакции, тем самым увеличивается время дегидрирования. А также, устраняется потребность в его импорте, что уменьшает себестоимость целевого продукта и позволяет сократить капиталовложения. Вследствие этого возрастает выход бутадиена-1,3.

В таблице 5 можно наблюдать различия применяемого катализатора Гудри от предлагаемого модифицированного.

Таблица 5 - Сравнительные характеристики катализаторов

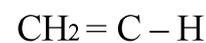
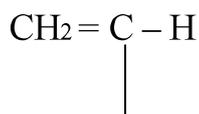
Показатели	Катализатор	
	Гудри	Предлагаемый катализатор
Формула катализатора	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$
Концентрация активного компонента, %	18	18
Состав носителя	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$
Продолжительность дегидрирования, ч	0,12-0,25	0,25-0,30
Срок службы, г	2	2,5
Температура регенерации, °С	600	700
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	700-720	700-720
Селективность, %	70-85	85-88
Выход бутадиена, т/г	207 000	218,6 000
Страна производитель	импортный	отечественный

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

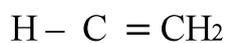
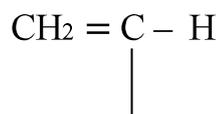
### 2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Бутадиен-1,3 (дивинил) — при нормальных условиях представляет собой газ с характерным неприятным запахом, а при  $T = -4,5^{\circ}\text{C}$  конденсируется в жидкость. Относится к классу алкадиенов и содержит две двойные сопряженные связи  $\text{C}=\text{C}$ , благодаря которым легко вступает в реакции присоединения и окисления.

Молекула бутадиена-1,3 может принимать различные конформации, определяющие его свойства. В зависимости от расположения двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  относительно одинарной  $\text{C}-\text{C}$  связи выделяют s-цис- и s-транс-конформации. Чаще всего преобладает s-транс-конформация (93-97 %), так как она является более устойчивой структурой.



s – цис – форма



s – транс – форма

93-97%

Технический бутадиен-1,3 выпускается по ГОСТ Р 55066-2012.

Бутадиен-1,3 изготавливают в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке. Настоящий стандарт распространяется на бутадиен-1,3, предназначенный для производства синтетических каучуков, латексов, хлоропрена и термоэластопластов [8].

Формулы:

Эмпирическая  $\text{C}_4\text{H}_6$ ;

Структурная:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Относительная молекулярная масса бутадиена-1,3 — 54,09

Плотность—0,6568 г/см<sup>3</sup>

Дивинил хорошо растворяется в бензоле, хлороформе, эфире, однако, плохо растворим в этаноле и метаноле. Растворимость бутадиена-1,3 в воде при нормальных условиях составляет 0,09% по массе. С отдельными растворителями он образует азеотропные смеси, а при взаимодействии с воздухом получаются взрывчатые смеси с пределами воспламеняемости 2 и 11,5% об. Критическая температура дивинила 152°C. Температура вспышки бутадиена составляет -40°C, а температура самовоспламенения 420°C. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны, мг/м<sup>3</sup>— 100. По степени воздействия на организм бутадиен-1,3 относится к малоопасным веществам (4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007) [34].

Бутадиен-1,3 легко полимеризуемое вещество, инициируемое пероксидами, реакция полимеризации протекает при контакте дивинила с воздухом. Тепловой эффект полимеризации колеблется в пределах 72,8-125,6 кДж/моль, так как зависит от температуры. Именно по этой причине углеводород требует специальных условий хранения, путем использования различных ингибиторов (гидрохинон, диариламины, трикрезол и др.), которые удаляются перед началом полимеризации. Бутадиен-1,3 легко полимеризуется и сополимеризуется со стиролом, нитрилами или эфирами акриловой и метакриловой кислот, изопреном и др.

В зависимости от назначения бутадиен-1,3 изготавливают двух марок:

- марки А - для производства синтетических каучуков методом стереоспецифической полимеризации, синтетических каучуков и латексов методом эмульсионной полимеризации, хлоропрена;
- марки Б - для производства хлоропрена, синтетических каучуков и латексов методом эмульсионной полимеризации

По физико-химическим показателям бутадиен-1,3 должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 6.

Таблица 6 – «Физико-химические показатели» [8].

Наименование показателя	Норма для марки		
	А		Б
	Высший сорт	Первый сорт	Первый сорт
1. Внешний вид	Бесцветная или желтоватая жидкость		
2. Массовая доля бутадиена-1,3 %, не менее	99,3	99,0	98,0
3. Массовая доля летучих углеводородов (C2,C3), %, не более	0,10	0,20	0,40
4. Массовая доля циклопентадиена, % не более	0,0010	0,0010	Не норм.
5. Массовая доля азотистых соединений (в перерасчете на азот), %, не более	0,003	0,003	0,020
в том числе массовая доля аммиака (в перерасчете на азот), %, не более	0,0010	0,0010	Не опред.
6. Массовая доля карбонильных соединений в перерасчете на ацетон, %, не более	0,005	0,005	0,006
7. Массовая доля монозамещенных ацетиленовых углеводородов, %, не более	0,005	0,005	0,020
8. Массовая доля алленовых углеводородов, %, не более	0,03	0,03	Не норм.
9. Массовая доля тяжелого остатка, %, не более	0,10	0,10	0,30
10. Массовая доля меди, %, не более	Не норм.	Не норм.	0,00005
11. Массовая доля перекисных соединений (в перерасчете на активный кислород), %, не более	0,0003	0,0010	0,0010
12. Массовая доля ингибитора, %:			
— пара-трет-бутилпирокатехина (ТБК)	0,005-0,01	0,005-0,01	0,005 –
— древесно-смоляного (ДСИ)	0,01-0,03	0,01-0,03	0,01 0,01-0,03
— ИПОН 11011	0,005-0,01	0,005-0,01	0,005- 0,01
13. Содержание нерастворимой влаги	Отсут.	Отсут.	Отсут.

Для получения бутадиена-1,3 в качестве сырья используют бутановую и рецикловую бутан-бутиленовую фракции.

Бутан — бесцветный горючий газ. Молярная масса — 58,12 г/моль. Растворимость в воде — 6.1 мг в 100 мл воды (для н-бутана, при 20°C). Температура плавления -138.3°C (134.9 К), температура кипения -0.5°C (268.15 К) [12].

Физико-химические и эксплуатационные показатели фракции н-бутана по ТУ 0272-26-00151638-99 представлены в таблице 7.

Таблица 7 – «Характеристика бутановой фракции» [10].

	высшая	А	Б	В
Углеводородный состав, % масс.:				
-пропан, не более	0,3	0,5	1,0	1,0
-изобутан, не более	0,9	1,5	4,0	не норм.
-сумма бутиленов, не более	0,5	1,0	1,0	2,0
-нормальный бутан не менее	98,6	97,5	94,0	88,0
-сумма углеводородов C <sub>5</sub> и выше, не более	0,4	0,6	2,5	5,0
Содержание сероводорода и меркаптановой серы, % масс, не более	0,005	0,005	0,01	0,01
Содержание свободной воды	Отсут.	Отсут.	Отсут.	Отсут.
Содержание щелочи	Отсут.	Отсут.	Отсут.	Отсут.

Требования безопасности: фракция нормального бутана является малоопасным продуктом и по степени воздействия на организм человека относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007. Фракцию нормального бутана транспортируют в специальных газовых железнодорожных цистернах [10].

## 2.2 Аналитический контроль производства бутадиена-1,3

Аналитический контроль производства необходим для установления качества целевого продукта — бутадиена-1,3. Так как дивинил является мономером для получения многих СК, следовательно, ему предъявляют повышенные требования. Товарный бутадиен, отправляемый на полимеризацию, должен обладать чистотой = 98-99,9%.

Аналитический контроль производства бутадиена-1,3, в зависимости от контролируемого показателя, осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 55066-2012 следующими методами контроля: газожидкостной хроматографией, фотоколориметрическим, титриметрическим, аргентометрическим и т.д.

В таблице 8 представлен аналитический контроль производства бутадиена-1,3, нормы и методы контроля различных показателей.

Таблица 8 - «Аналитический контроль производства» [8].

Контролируемые показатели	Норма	Методы контроля	ГОСТ Р 55066-2012
1	2	3	4
Внешний вид	Бесцветная или желтоватая жидкость	Определяется визуально	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.3.1
Массовая доля влаги, %, не более	0,005	Определяется визуально	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.3.2

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4
Массовая доля бутадиена-1,3, %, не менее	99,3	Определяется методом газожидкостной хроматографии	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.4
Массовая доля легколетучих (углеводороды C2, C3), %, не более	0,10	Определяется методом газожидкостной хроматографии	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.4
Массовая доля спиртов, %, не более	0,0005	Определяется методом газожидкостной хроматографии	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.4
Массовая доля циклопентадиена, %, не более	0,0010	Определяется фотоколориметрическим методом	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.5
Массовая доля азотистых соединений (в перерасчете на азот), % не более	0,001	Определяется методом газожидкостной хроматографии	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.6
В том числе массовая доля аммиака (в перерасчете на азот), %, не более	0,0005	Определяется методом газожидкостной хроматографии	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.7
Массовая доля карбонильных соединений, %, не более	0,0015	Определяется титриметрическим и фотоколориметрическими методами	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.8

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4
Массовая доля монозамещенных ацетиленовых углеводов, %, не более	0,005	Определяется аргентометрическим и хроматографическим методами.	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.9
Массовая доля алленовых углеводов, %, не более	0,002	Определяется газохроматографическим методом	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.10
Массовая доля тяжелого остатка, %, не более	0,10	Определяется методом газожидкостной хроматографии	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.11
Массовая доли меди, %, не более	Не норм.	Определяется фотоколориметрическим методом	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.12
Массовая доля перекисных (в перерасчете на активный кислород), %, не более	0,0010	Определяется полярографическим или титриметрическим йодометрическим методами.	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.13
Массовая доля ингибитора, (пара-трет-бутилпи-рокатехина и древесносмоляного), %	0,005-0,010	Определяется фотоколориметрическим методом	ГОСТ Р 55066-2012, п.7.14

### 2.3 Описание технологической схемы получения бутадиена-1,3 одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом

Технология одностадийного дегидрирования бутановой фракции состоит из следующих блоков:

- 1) Блок подготовки сырья, включающий в себя процессы ректификации, очистки сырья от сернистых соединений и осушку;
- 2) Реакционный блок, в котором происходит процесс каталитического дегидрирования бутановой фракции под вакуумом;
- 3) компримирование реакционной смеси и выделение из нее фракции  $C_4$ ;
- 4) выделение бутадиена-1,3 из фракций  $C_4$ ;
- 5) отдувка легких углеводородных газов и регенерация катализатора [11].

Свежая бутановая фракция, объединяясь с рециклом (бутан-бутиленовой фракцией), подвергается перегреву до  $600^{\circ}C$  в печи 1. После этого поток направляется на дегидрирование в один из реакторов 5. Внутри реактора расположен слой катализатора высотой около одного метра, через который сверху вниз проходит контактный газ.

Давление процесса дегидрирования поддерживается в диапазоне от 10 до 25 кПа. При этом начальная температура процесса соответствует температуре перегретого контактного газа и составляет  $600^{\circ}C$ . Конечная температура дегидрирования составляет  $625^{\circ}C$ .

Непрерывный процесс дегидрирования обеспечивается за счет попеременной работы пяти реакторов. Пониженное давление обеспечивается с помощью турбовакуумкомпрессора 10 [11].

Стадия дегидрирования бутановой фракции длится около 5 минут. При этом реакционные газы снижают свою температуру на  $10-15^{\circ}C$ .

Реакционная масса из реакционной колонны направляются в скруббер 7, где охлаждаются до температуры  $40^{\circ}C$ . Съем тепла осуществляется холод-

ным маслом, которое циркулирует в системе «скруббер 7 – насос 9 – водяной холодильник 8».

Охладившись, реакционные газы сжимаются в турбовакуумкомпрессоре 10, необходимом для поддержания нужного давления в батарее реакторов. Давление сжатого контактного газа после данного аппарата находится в диапазоне от 0,08 до 1,2 МПа.

Далее поток направляется в абсорбер 14, где происходит выделение летучих газов (преимущественно  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $H_2$ ), используемых в дальнейшем в качестве топлива в печах. В качестве абсорбента используется фракция  $C_5$  и выше. Даная фракция является побочным продуктом дегидрирования бутановой фракции.

Целевая фракция, содержащая в себе углеводороды  $C_3$ - $C_4$ , после абсорбера 14 направляется через теплообменник 15 в десорбер 16. Отгонка фракции  $C_3$ — $C_4$  осуществляется за счет нагрева абсорбента в кипятильнике 18. Абсорбент из десорбера 16 насосом 12 подается через теплообменник 15 и водяной холодильник 9 на орошение абсорбера 14. Подпитка абсорбента производится у всасывающей линии насоса 12 [11].

Из аппарата 16 верхний продукт, представляющий собой фракцию  $C_3$ - $C_4$ , направляется в депропанизатор 17. В данном аппарате бутан-бутилен-бутадиеновая фракция очищается от пропана. Выходящий из аппарата 17 целевой продукт, содержащий в себе бутадиена от 11 до 13%, подается на стадию выделения бутадиена. Оставшаяся при этом бутан-бутеновая фракция возвращается в производственный процесс в качестве рецикла.

Дегидрирования ББФ связано со значительным коксообразованием на поверхности катализатора. Это является причиной того, что после стадии дегидрирования реакционный аппарат 5 подвергается продувке водяным паром. Данный процесс проводится при атмосферном давлении с целью вытеснения оставшегося в аппарате контактного газа. Далее около пяти минут занимает процесс регенерации катализатора, который проводится в диапазоне температур от 620 до 630 °С при давлении около 0,15 МПа [11].

Воздух, поступающий в реактор с температурой в диапазоне от 600 до 620°C, необходимый для осуществления процесса регенерации катализатора, подается турбовоздуходувкой 2 через топку 3, обогреваемую топливным газом. Целью описанной операции является выжиг образовавшегося в процессе дегидрирования кокса с поверхности катализатора. При этом образуются газы регенерации, уходящие из реактора с температурой от 620 до 630°C, тепло которых в дальнейшем используется для получения водяного пара высокого давления в котле-утилизаторе 4 [11].

После окончания стадии регенерации катализатора следует стадия перехода: реактор 5 подключается эжектору 6 для эвакуации воздуха и создания требуемого вакуума. Затем в реактор подается малоценный углеводородный газ (абгаз) для восстановления активности катализатора и дополнительной продувки реактора от кислорода.

Заданная цикличность отдельных стадий обеспечивается электропневматическим командным прибором 20 (таймером), который управляет переключением задвижек с гидро- или электроприводами на всех технологических линиях (подачи сырья, водяного пара, регенерационного воздуха, абгаза, газа регенерации, контактного газа, вакуумирования). Батарея реакторов работает непрерывно: часть реакторов (два—три) находится в стадии дегидрирования, часть—на регенерации, часть—на продувке паром, часть—на переходной стадии [11].

## 2.4 Основной аппарат технологической схемы

Процесс одностадийного дегидрирования н-бутана до бутадиена-1,3 осуществляется в адиабатическом реакторе шахтного типа со стационарным слоем катализатора.

Реактор дегидрирования, так называемый дегидратор, является основным аппаратом технологической схемы. Представляет собой горизонтальный цилиндр из стали диаметром 6 метров и длиной 12-14 метров. Внутри обли-

цован огнеупорным материалом. В реакторе находятся решетки из керамических перфорированных плит, на которые помещают слои катализатора. При разработке реакторов данного типа использовать нержавеющую стали не рекомендуется, так как начинает развиваться коррозия в условиях чередования окислительно-восстановительных циклов и высокой температуре.

Немаловажное значение в подобных реакторах играет распределительное устройств, необходимое для равномерного распределения контактного газа по всему объему аппарата. В том случае, когда реакционная масса распределена неравномерно по сечению реактора, образуются очаги перегрева в слое катализатора, что приводит к снижению срока его эксплуатации и снижает эффективность процесса в целом.

По тепловому режиму работы данный реактор относится к адиабатическому типу. Адиабатические реакторы работают в таких условиях, когда теплообмен с внешней средой практически исключен. Этого достигают хорошей теплоизоляцией внешней поверхности реактора [30].

К достоинствам реакторов такого типа можно отнести:

- полное использование объема реактора;
- легкость в эксплуатации, связанная с простотой конструкции;
- малая металлоемкость процесса.

Однако существует у данной конструкции ряд недостатков, в т.ч.:

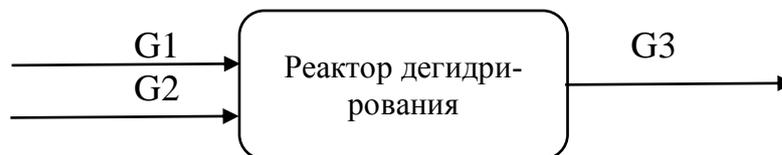
- неравномерность распределения потока реакционной массы в слое катализатора;
- очаги перегрева в слое катализатора, а также существование малоиспользуемых катализаторных зон.

Применение подобных типов реакторов является эффективным только для тех процессов, в которых адиабатический перепад температуры не слишком велик и не выводит процесс в область недопустимо низких или высоких температур.

### 3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Материальный баланс действующей установки

Схема движения материальных потоков представлена на рисунке 3



*G1* – Бутановая фракция; *G2* – Бутан-бутиленовая фракция (ББФ рецикл);

*G3* – контактный газ

Рисунок 3 – Схема материальных потоков стадии дегидрирования

Исходные данные к расчету:

1. Производительность реактора 207 000 т/г;
2. Соотношение бутановой фракции к ББФ в сырье 0,4:1 масс. ч. [32];
3. Состав бутановой фракции и ББФ представлен в табл. 9 [32];
4. Состав контактного газа (поток *G3*) представлен в табл. 10 [32].

Таблица 9 – Состав сырья процесса дегидрирования

Вещество:	Бутановая фракция ( <i>G1</i> ), % масс.	ББФ рецикл ( <i>G2</i> ), % масс.
$C_3H_8$	0,2	-
$C_4H_8$		32,96
$i-C_4H_8 + i-C_4H_{10}$	1	1,61
$C_4H_{10}$	98,8	65,24
$C_4H_6$		0,16
C5 и выше		0,03

В таблице 10 представлен состав контактного газа.

Таблица 10 – Состав контактного газа

Вещество:	Содержание, % масс.
H <sub>2</sub>	1,8
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	6,1
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,2
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	26,5
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	13
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	49,4
C <sub>5</sub> и выше	2

Производительность реактора (335 рабочих дней в году):

$$G_{\text{бутадиен}} = 207000 \text{ т/г} = 207000 \cdot 1000 / 8040 \text{ кг/ч} = 25746,27 \text{ кг/ч} .$$

Для перевода процентного содержания компонента контактного газа в массовое используем формулу:

$$G_i = (W_i \cdot G_{\text{бутадиен}}) / 13\%, \quad (1)$$

Где  $G_i$  – массовый расход компонента, кг/ч;

$W_i$  – массовая доля данного компонента в составе контактного газа, %;

$G_{\text{бутадиен}}$  – массовый расход бутадиена.

Для расчета мольного расхода используем формулу:

$$g_i = G_i / M_i, \quad (2)$$

где  $g_i$  – мольный расход компонента, кмоль/ч;

$M_i$  – молярная масса компонента.

Результаты расчета компонентного состава контактного газа дегидрирования таблице 11.

Таблица 11 – Статья расхода

Вещество:	G <sub>3</sub>	
	кг/ч	кмоль/ч
H <sub>2</sub>	3564,87	1782,43
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	12080,94	366,09
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2376,58	41,70
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	52482,78	937,20
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	25746,27	476,78
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	97835,83	1686,82
C <sub>5</sub> и выше	3960,97	55,02
Итого:	198048,24	5346,04

Согласно закону сохранения масс:

$$G_1 + G_2 = G_3$$

Тогда:

$$G_1 + G_2 = 198048,24 \text{ кг/ч}$$

$$0,4x + x = 198048,24 \text{ кг/ч}$$

$$x = G_2 = 141463,03 \text{ кг/ч}$$

$$G_1 = 0,4 \cdot G_2 = 0,4 \cdot 141463,03 = 56585,2 \text{ кг/ч.}$$

Для перевода процентного содержания компонента в массовое используем формулу:

$$G_i = (W_i \cdot G_{1/2}) / 100\%, \quad (3)$$

Где  $G_i$  – массовый расход компонента, кг/ч;

$W_i$  – массовая доля данного компонента в составе бутановой или бутан-бутиленовой фракции, %;

$G_{1/2}$  – бутановая или бутан-бутиленовая фракция, в состав которой входит искомый компонент, кг/ч.

Результаты расчета компонентного состава сырья процесса приведен в таблице 12.

Таблица 12 – Статья прихода

Вещество:	G <sub>1</sub>		G <sub>2</sub>	
	кг/ч	кмоль/ч	кг/ч	кмоль/ч
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	113,17	2,57	-	-
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-	-	46626,22	832,61
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	565,85	9,93	2277,56	39,95
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	55906,18	963,90	92290,49	1591,21
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-	-	226,34	4,19
C <sub>5</sub> и выше	-	-	42,44	0,59
<b>Итого:</b>	<b>56585,20</b>	<b>976,40</b>	<b>141463,03</b>	<b>2468,56</b>

Материальный баланс процесса представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Материальный баланс процесса дегидрирования

Компонент:	Приход			Компонент:	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
<i>Бутановая фракция:</i>				<i>Контактный газ:</i>			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	113,17	2,57	0,2	H <sub>2</sub>	3564,87	1782,43	1,8
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	565,85	9,93	1	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	12080,94	366,09	6,1
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	55906,18	963,90	98,8	iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2376,58	41,70	1,2
<i>Итого:</i>	<i>56585,2</i>	<i>976,40</i>	<i>100</i>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	52482,78	937,20	26,5
<i>ББФ (рецикл):</i>				C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	25746,27	476,78	13
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	46626,22	832,61	32,96	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	97835,83	1686,82	49,4
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2277,56	39,95	1,61	C <sub>5</sub> и выше	3960,97	55,02	2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	92290,49	1591,21	65,24				
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	226,34	4,19	0,16				
C <sub>5</sub> и выше	42,44	0,59	0,03				
<i>Итого:</i>	<i>141463,03</i>	<i>2468,56</i>	<i>100</i>				
<b>Итого:</b>	<b>198048,24</b>	<b>3297,32</b>	<b>100</b>		<b>198048,24</b>	<b>5346,04</b>	<b>100</b>

Селективность процесса:

$$\varphi = \frac{G_{\text{бутадиен}}}{G_{\text{бутан}}^{\text{исх}} - G_{\text{бутан}}^{\text{кон}}}, \quad (4)$$

где  $G_{\text{бутан}}^{\text{исх}}$  – исходное количество бутана в сырье, кг/;

$G_{\text{бутан}}^{\text{кон}}$  – конечное количество бутана в контактном газе, кг/ч.

$$\varphi = \frac{25746,27}{92290,49 + 55906,18 - 97835,83} \cdot 100 = 51 \%$$

### 3.2 Тепловой баланс действующей установки

Уравнение теплового баланса аппарата в общем виде:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (5)$$

где  $Q_1$ -теплота химической реакции, кДж;

$Q_2$ -тепловой поток исходного сырья на входе в реактор, кДж;

$Q_3$ -тепловой поток контактного на выходе из реактора, кДж;

$Q_4$ -теплопотери в окружающую среду, кДж;

$Q_5$ -тепло вносимое теплоносителем, кДж.

Дегидрирование бутана в бутадиен представляет собой последовательную реакцию (рис. 4).

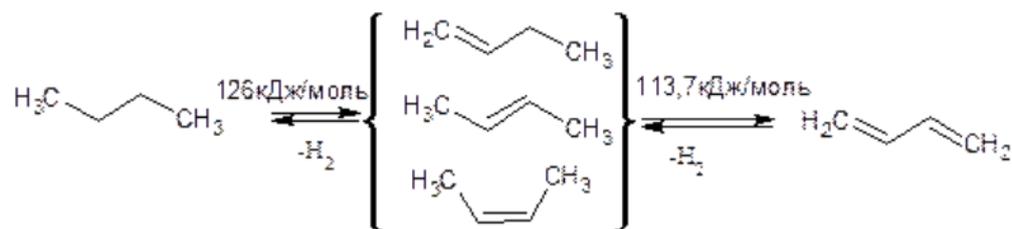


Рисунок 4 – Тепловой эффект образования молекулы бутадиена

Таким образом, для образования 1 моль бутадиена требуется 239,7 кДж тепла. Количество образовавшегося бутадиена согласно материальному балансу равно 476780 моль/ч. Тогда:

$$Q_1 = -239,7 \cdot 476780 = -114284166 \text{ кДж/ч}$$

Физическое тепло веществ, поступающих и покидающих реактор, рассчитывается по формуле:

$$Q = c \cdot g \cdot T, \quad (6)$$

где  $c$  – молярная теплоемкость вещества при данной температуре, Дж/моль·К;

$g$  – мольный расход вещества, моль/ч;

$T$  – температура вещества на входе в реактор, К.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

(7-8)

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Температура сырья на входе в реактор составляет 863 К. Теплоемкости исходных компонентов сырья приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Теплоемкости исходных веществ

Вещество	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$				$C_p$ , Дж/моль·К
	a	b	c	d	
$C_3H_8$	4,8	$307,3 \cdot 10^{-3}$	$160,16 \cdot 10^{-6}$	$32,75 \cdot 10^{-9}$	161,96
$C_4H_8$	2,54	$344,9 \cdot 10^{-3}$	$191,3 \cdot 10^{-6}$	$41,66 \cdot 10^{-9}$	184,25
i- $C_4H_8$	7,08	$321,63 \cdot 10^{-3}$	$166,07 \cdot 10^{-6}$	$33,50 \cdot 10^{-9}$	182,28
i- $C_4H_{10}$	6,84	$409,6 \cdot 10^{-3}$	$220,6 \cdot 10^{-6}$	$45,74 \cdot 10^{-9}$	211,47
$C_4H_{10}$	0,469	$385,4 \cdot 10^{-3}$	$198,9 \cdot 10^{-6}$	$39,97 \cdot 10^{-9}$	210,37
$C_4H_6$	2,96	$340,1 \cdot 10^{-3}$	$223,7 \cdot 10^{-6}$	$56,53 \cdot 10^{-9}$	494,00
$C_5$	1,44	$476,5 \cdot 10^{-3}$	$250,4 \cdot 10^{-6}$	$51,24 \cdot 10^{-9}$	258,79

Результаты расчета физического тепла, поступающего в реактор вместе с реагентами представлены в табл. 15

Таблица 15 – Расчет физического тепла компонентов сырья

Вещество	Тепло реагентов при T=863 К		
	$C_p$ , Дж/моль·К	$g$ , кмоль/ч	$Q_2$ , кДж/ч
$C_3H_8$	161,96	2,57	359212,70
$C_4H_8$	184,25	832,61	132391442,7
i- $C_4H_8$	182,28	24,94	3923252,54
i- $C_4H_{10}$	211,47	24,94	4551515,33
$C_4H_{10}$	210,37	2555,11	463878457,5
$C_4H_6$	494	4,19	1786289,18
$C_5$	258,79	0,59	131768,10
Итого:			607021938,1

Температура газовой смеси на выходе из реактора составляет 898 К. Теплоемкости компонентов контактного приведены в табл. 16.

Таблица 16 – Теплоемкости продуктов реакции

Вещество	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$				$C_p$ , Дж/моль·К
	a	b	c	d	
H <sub>2</sub>	27,28	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$0,502 \cdot 10^{-5}$	-	30,27
CH <sub>4</sub>	17,45	$60,46 \cdot 10^{-3}$	$1,117 \cdot 10^{-6}$	$-7,20 \cdot 10^{-9}$	45,18
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,196	$154,6 \cdot 10^{-3}$	$89,09 \cdot 10^{-6}$	$16,82 \cdot 10^{-9}$	83,36
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-4,8	$307,3 \cdot 10^{-3}$	$160,16 \cdot 10^{-6}$	$32,75 \cdot 10^{-9}$	165,72
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,54	$344,9 \cdot 10^{-3}$	$191,3 \cdot 10^{-6}$	$41,66 \cdot 10^{-9}$	188,16
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7,08	$321,63 \cdot 10^{-3}$	$166,07 \cdot 10^{-6}$	$33,50 \cdot 10^{-9}$	186,24
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-6,84	$409,6 \cdot 10^{-3}$	$220,6 \cdot 10^{-6}$	$45,74 \cdot 10^{-9}$	216,21
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,469	$385,4 \cdot 10^{-3}$	$198,9 \cdot 10^{-6}$	$39,97 \cdot 10^{-9}$	215,11
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-2,96	$340,1 \cdot 10^{-3}$	$223,7 \cdot 10^{-6}$	$56,53 \cdot 10^{-9}$	523,78
C <sub>5</sub>	1,44	$476,5 \cdot 10^{-3}$	$250,4 \cdot 10^{-6}$	$51,24 \cdot 10^{-9}$	264,52

Результаты расчета физического тепла, покидающего реактор вместе с контактным газом представлены в табл. 17.

Таблица 17 – Расчет физического тепла продуктов реакции

Вещество	Тепло реагентов при T=898 К		
	C <sub>p</sub> , Дж/моль·К	g, кмоль/ч	Q <sub>3</sub> , кДж/ч
H <sub>2</sub>	30,27	1782,43	48450832,18
CH <sub>4</sub>	45,18	122,03	4950957,23
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	83,36	122,03	9134833,88
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	165,72	122,03	18160084,82
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	188,16	937,2	158356509,70
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	186,24	20,85	3487027,39
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	216,21	20,85	4048164,69
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	215,11	1686,82	325840961,48
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	523,78	476,78	224255589,90
C <sub>5</sub>	264,52	55,02	13069393,58
Итого:			809754354,85

Пусть потери тепла процесса составляют 5%:

$$Q_4 = 0,05 \cdot Q_3 \quad (9)$$

$$Q_4 = 0,05 \cdot 809754354,85 = 40487717,6 \text{ кДж/ч}$$

Из уравнения теплового баланса (5) найдем тепло, вносимое с теплоносителем для поддержания температурного режима процесса:

$$Q_5 = 607021938,1 - 114284166 - 809754354,85 - 40487717,6 = -357504300,35 \text{ кДж/ч}$$

Таким образом, статья прихода тепла составляется из тепла компонентов сырья на входе в реактор и тепла, вносимого теплоносителем. Расход тепла складывается из потерь тепла на осуществление эндотермической реакции, потерь тепла в окружающую среду и уносимого тепла компонентами контактного газа.

Тепловой баланс процесса представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Тепловой баланс

Статья прихода	кДж/ч	%	Статья расхода	кДж/ч	%
Физическое тепло реагентов, Q <sub>2</sub>	607021938,10	62,93	Тепловой эффект реакции, Q <sub>1</sub>	114284166,00	11,85
Тепло от катализатора (теплоносителя), Q <sub>5</sub>	357504300,35	37,07	Физическое тепло продуктов, Q <sub>3</sub>	809754354,85	83,95
			Потери тепла, Q <sub>4</sub>	40487717,60	4,20
Итого:	964526238,45	100,00	Итого:	964526238,45	100,00

### 3.3 Материальный баланс проектной установки

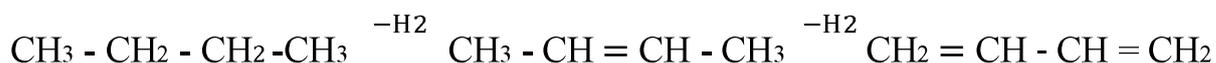
Согласно данным исследования [22], предлагаемый катализатор позволяет увеличить селективность процесса дегидрирования на 3% при той же степени превращения сырья.

Таким образом, количество образовавшегося бутадиена при селективности процесса 54% из формулы (4):

$$G_{\text{бутадиен}} = 0,54 \cdot 92290,49 + 55906,18 - 97835,83 = 27194,85 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{бутадиен}} = \frac{27194,85}{54} = 503,6 \text{ кмоль/ч}$$

Согласно уравнению реакции:



на 1 моль образовавшегося бутадиена приходится 2 моль водорода. Значит, при увеличении количества бутадиена в контактном газе на (503,6 – 476,78) = 26,83 кмоль/ч, количество водорода увеличится на (26,83·2) = 53,66 кмоль/ч, и составит:

$$g_{\text{H}_2} = 1782,43 + 53,66 = 1836,09 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{H}_2} = 1836,09 \cdot 2 = 3672,18 \text{ кг/ч}$$

Увеличение содержания продуктов целевых реакций дегидрирования в контактном газе при той же степени превращения исходных веществ происходит за счет снижения количества побочных реакций.

Материальный баланс проектной установки приведен в табл. 19.

Таблица 19 – Материальный баланс проектной установки

Компонент:	Приход			Компонент:	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
<i>Бутановая фракция:</i>				<i>Контактный газ:</i>			
$C_3H_8$	108,32	2,46	0,2	$H_2$	3672,18	1836,09	1,85
$i-C_4H_8+i-C_4H_{10}$	541,60	9,50	1	$C_1-C_3$	11562,31	350,37	5,84
$C_4H_{10}$	53510,21	922,59	98,8	$iC_4H_8+$ $iC_4H_{10}$	1857,95	32,60	0,94
<i>Итого:</i>	54160,13	934,55	100	$C_4H_8$	52482,78	937,20	26,5
<i>ББФ (рецикл):</i>				$C_4H_6$	27194,85	503,6	13,73
$C_4H_8$	44627,95	796,93	32,96	$C_4H_{10}$	97835,83	1686,79	49,40
$i-C_4H_8+$ $i-C_4H_{10}$	2179,95	38,24	1,61	$C_5$ и выше	3442,34	47,81	1,74
$C_4H_{10}$	88335,18	1523,02	65,24				
$C_4H_6$	216,64	4,01	0,16				
$C_5$ и выше	40,62	0,56	0,03				
<i>Итого:</i>	135400,3	2362,77	100				
<b>Итого:</b>	189560,5	3297,32	100		189560,5	5394,44	100

Таким образом, предлагаемое в работе решение – замена носителя катализатора – позволит увеличить производительность реактора по бутадиену до 218,6 тыс. тонн в год.

### 3.4 Тепловой баланс проектной установки

Количество образовавшегося бутадиена согласно материальному балансу равно 503600 моль/ч. Тогда:

$$Q_1 = -239,7 \cdot 503600 = -120712920 \text{ кДж/ч}$$

Результаты расчета физического тепла потока, покидающего реактор, представлены в табл. 20.

Таблица 20 – Расчет физического тепла продуктов реакции

Вещество	Тепло реагентов при T=898 К		
	C <sub>p</sub> , Дж/моль·К	g, кмоль/ч	Q <sub>3</sub> , кДж/ч
H <sub>2</sub>	30,27	1836,09	49909442,98
CH <sub>4</sub>	45,18	116,79	4738361,84
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	83,36	116,79	8742581,73
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	165,72	116,79	17380286,04
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	188,16	937,2	158356509,70
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	186,24	16,3	2726069,38
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	216,21	16,3	3164752,25
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	215,11	1686,79	325835166,42
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	523,78	503,6	236870495,98
C <sub>5</sub>	264,52	47,81	11356737,68
Итого:			819080403,99

Пусть потери тепла процесса составляют 5%:

$$Q_4 = 0,05 \cdot Q_3 \quad (9)$$

$$Q_4 = 0,05 \cdot 819080403,99 = 40954020,19 \text{ кДж/ч}$$

Из уравнения теплового баланса (5) найдем тепло, вносимое с теплоносителем для поддержания температурного режима процесса:

$$Q_5 = 607021938,10 - 120712920 - 819080403,99 - 40954020,19 = -373725406,08 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 21.

Таблица 21 – Тепловой баланс

Статья прихода	кДж/ч	%	Статья расхода	кДж/ч	%
Физическое тепло реагентов, $Q_2$	607021938,1	61,89	Тепловой эффект реакции, $Q_1$	120712920	12,31
Тепло от катализатора (теплоносителя), $Q_5$	373725406,1	38,11	Физическое тепло продуктов, $Q_3$	819080404	83,52
			Потери тепла, $Q_4$	40954020,19	4,18
Итого:	980747344,2	100	Итого:	980747344,2	100

#### 4 БЕЗОПАСНОСТЬ И ЭКОЛОГИЧНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА

Бутадиен-1,3 (дивинил) - горючий газ, являющийся токсичным, канцерогенным наркотическим веществом, вызывающим раздражение верхних дыхательных путей и слизистых оболочки глаз.

Согласно ГОСТ 12.1.007 [8] «производство бутадиена-1,3 по степени воздействия на человеческий организм относится к малоопасным веществам, занимает 4-й класс опасности». Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров в воздухе рабочей зоны -  $100 \text{ мг/м}^3$  в соответствии с гигиеническими нормативами [8].

При отравление парами бутадиена-1,3 наблюдается упадок сил, рвотные позывы, раздражительность, головные боли и даже обморок. Во избежание таких симптомов необходимо следовать мерам предосторожности и использовать фильтрующие противогазы марки "А" или "БКФ", а в случае повышенных концентрациях бутадиена, пользоваться аппаратом сжатого воздуха АСВ-2.

В целях безопасности при осуществлении производственного процесса, необходимо следовать некоторым правилам:

- производственные помещения должны быть оборудованы вытяжной вентиляцией;
- оборудование и различные упаковки необходимо обеспечить герметичностью;
- следить за воздухом в рабочей зоне;
- внешний вид рабочего должен соответствовать нормам, указанным в ГОСТ 12.4.021-75, (защитная одежда, очки, обувь, халат, респиратор, фильтр и т.д. выдается предприятием);
- периодически проходить медицинский осмотр;
- регулярно контролировать исправность оборудования.

Меры первой помощи пострадавшим от воздействия вещества (паров бутадиена-1,3): удалить пострадавшего из вредной атмосферы. При наруше-

нии дыхания обеспечить пострадавшему поток кислорода. При тяжелом отравлении необходима госпитализация. Противопоказаны морфин и адреналин!

Пожаро- и взрывоопасные свойства контактного газа:

- группа взрывоопасной смеси по ГОСТ Р 51330.5 Т2;
- категория взрывоопасности смеси по ГОСТ Р 51330.11 – ПА;
- средства пожаротушения: инертный газ (в закрытых сосудах), асбест, песок, углекислота, химическая пена [33, 34].

В таблице 22 представлены пожаро- и взрывоопасные свойства контактного газа.

Таблица 22 – «Пожаро- и взрывоопасные свойства контактного газа» [33].

группа горючести	горючий газ (ГГ), взрывоопасен;
температура самовоспламенения, °С	430
концентрационные пределы распространения пламени, % (об.)	2-11,5
минимальная энергия зажигания, мДж	0,118
нормальная скорость распространения пламени, м/с	0,545
минимальное взрывоопасное содержание кислорода, % (об.):	
- при разбавлении диоксидом углерода	13,6
- при разбавлении азотом	10,8
минимальная флегматизирующая концентрация флегматизатора % (об.):	
- диоксида углерода	35
- азота	48

Санитарно-гигиенические характеристики: код вещества, загрязняющего атмосферный воздух – 0502; класс опасности в атмосферном воздухе - 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной бакалаврской работе рассмотрен процесс одностадийного дегидрирования н-бутана под вакуумом до бутадиена-1,3.

Представлены сравнительные характеристики катализатора Гудри и предлагаемого модифицированного катализатора.

Приведен полный расчет материального и теплового баланса процесса одностадийного дегидрирования.

Приведены характеристики исходного сырья и готовой продукции, а также аналитический контроль производства.

Представлена характеристика производства по взрыво- и пожароопасности.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Интернет ресурс [https://www.sibur.ru/siburtobolsk/press-center/news/proizvodstvo\\_butadiena\\_tobolsk\\_neftekhima\\_sibur\\_otmetilo\\_svoe\\_25\\_letie/](https://www.sibur.ru/siburtobolsk/press-center/news/proizvodstvo_butadiena_tobolsk_neftekhima_sibur_otmetilo_svoe_25_letie/)
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. - 4-е изд. - М.: Химия, 1988. - 592 с.
3. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза: Учебник для техникумов. - М.: Химия, 1987. - 400 с.
4. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
5. Интернет ресурс: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=700](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=700)
6. Аверко-Антонович, Л. А., Химия и технология синтетического каучука: учебник для вузов. - М.: Колосс, 2008.- 357с.
7. Тюрязев И.Я. Физико-химические основы получения дивинила из бутана и бутилена. – Л.: Химия, 1966. -180с.
8. ГОСТ Р 55066-2012. Бутадиен-1,3. Технические условия.
9. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. - СПб.: Химиздат, 2005. - 912с.
10. ГОСТ 20448-90. Фракция нормального бутана.
11. Башкатов Т.В. Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков: Учебник для техникумов. - 2-е изд., перераб. - Л.: Химия, 1987. - 360 с.
12. Интернет ресурс [https://ru.wikipedia.org/wiki/Бутан\\_\(вещество\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Бутан_(вещество))
13. Способ получения бутадиена-1,3. Патент РФ №: 2082708, МПК: C07C5/333, C07C11/167, опубл. 27.06.1997.
14. Способ каталитического дегидрирования углеводородов. Патент РФ №:

- 2178399, МПК: C07C5/333, C07C11/00, опубл. 20.01.2002.
15. Способ приготовления алюмохромового катализатора для дегидрирования углеводородов. Патент РФ №: 2026110, МПК: B01J37/16, B01J23/26, опубл. 09.01.1995.
  16. Катализатор для одностадийного дегидрирования *n*-бутана и способ его получения. Патент РФ №: 670324, МПК: B01J 21/04, B01J 23/02, B01J 31/18, опубл. 30.06.1975.
  17. Усовершенствованный процесс дегидрирования. Патент РФ №: 2428250, МПК: B01J23/26, B01J23/00, B01J21/04, C07C5/333, опубл. 02.09.2005.
  18. Катализатор дегидрирования C4-C5 парафиновых углеводородов. Патент РФ №: 2538960, МПК: C07C5/333, B01J35/10, B01J23/26 B01J23/04, B01J21/12, опубл. 10.01.2015.
  19. Songbo H.E, Jingqiu L.I. Metals modification of the paraffin dehydrogenation catalyst regenerated by coke combustion. //Applied Catalysis. - 2016. - V. 513. - № 5 - P. 82-88.
  20. David Jackson S. Dehydrogenation of *n*-butane over vanadia catalysts supported on  $\theta$ -alumina. // Journal of catalysis. - 2007.- V. 251.-№1- P. 59-68
  21. Бабенко В.С., Пахомов Н.А., Буянов Р.А. Изучение термостабильности алюмохромовых катализаторов для процесса одностадийного дегидрирования *n*-бутана. // Катализ в промышленности. - 2009. - №1.-С.13-19.
  22. Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Беспалко Ю.Н. и др. Катализатор дегидрирования низших C3-C4 парафинов в стационарном слое на новом алюмооксидном керамометаллическом носителе. // Мембраны. - 2006. - №1. - С. 38-42.
  23. Paál Z. A new classification of metal catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons. // Nature -2007. -V. 267 - № 5608 - P. 234–236.
  24. Douglas P., Solowey M. A new and selective cycle for dehydrogenation of linear and cyclic alkanes under mild conditions using a base metal. // Nature Chemistry-2017. - V. 194 - № 1126–P.113-120.

25. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза.–М.: Химия, 1968. – 848с.
26. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. -2-е изд., перераб.- М.: Высш. шк., 2003.- 536с.
27. Кутепов, А.М. Общая химическая технология: учеб. для вузов / А.М. Кутепов, Т.И. Бондарева, М.Г. Беренгартен. – 3-е изд., перераб. – М.: Академкнига, 2005. - 528 с.
28. Trong On D. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials / Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. // Applied Catalysis A: General – 2001. – V. 222 – № 1–2 – P.299–357.
29. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие – М.: Наука, 2002. - 696с.
30. Гутник, С.П. Расчеты по технологии органического синтеза/ С.П. Гутник. - М: Химия, 1988. – 272 с.
31. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии/ А.Г. Касаткин. 13-е изд.– М.: Альянс, 2006. – 750 с.
32. Способ разделения контактного газа дегидрирования бутанбутиленовых смесей. Патент РФ №: 2072343, МПК: C07C7/08, C07C7/04, C07C11/167, опубл. 27.01.1997
33. Баратов А.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочное издание. - М.: Химия, 1990. - 496с.
34. Литвинова Г. Ж., Ошеров С. Б., Вогман А.П. Свойства вредных и опасных веществ, обращающихся в нефтегазовом комплексе: Справочник. - Воронеж: ДОО «Газпроектинжиниринг», 2005. — 358 с.