

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 «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

(наименование кафедры)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль))

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Оптимизация процесса разложения триметилкарбинола цеха

БК-4 ООО «СИБУР Тольятти»

Студент

В.А. Дронов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

В.С. Гончаров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой к.п.н., доцент М.В. Кравцова

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2018г.

Тольятти 2018

Аннотация

Цель бакалаврской работы – вовлечение в производственный процесс газов сбрасываемых на сжигание от сепараторов дистиллятов ректификационных установок производства бутилена высокой чистоты.

В работе проанализирована технология получения изобутилена высокой чистоты для производства синтетических каучуков, рассмотрены возможности ее оптимизации, предложены требуемые технические решения по разработки технологии утилизации выбросов. Рассчитан реактор для проведения процесса.

Бакалаврская работа состоит из введения, 6-и разделов, заключения, списка используемых источников - 50. Общий объем работы, без приложений 51 страница машинописного текста, в том числе таблиц - 4, рисунков – 3.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель работы. В основной части работы приведена общая характеристика производства, приведены данные по свойства продукта производства, проанализирована используемая технология и предложена новая технология переработки сбросных газов.

Содержание

Введение	4
1 Общая характеристика производства	6
2 Характеристика получаемого изобутилена	9
3 Описание технологического процесса и схемы	11
3.1 Получение азеотропа триметилкарбинола путем гидратации изобутилена	12
3.2 Дегидратация азеотропа ТМК в изобутилен, ректификация и азеотропная осушка изобутилена	21
3.3 Очистка фузельной воды от анионов серной кислоты	25
3.4 Загрузка и выгрузка катализатора КУ-2-23ФПП в аппараты Р-5, Р-28 и ионообменной смолы в аппараты Пн-72	27
4 Обзор технологического устройства установок алкилирования	31
5 Обзор твердых катализаторов процесса алкилирования	37
6 Расчет реактора	40
6.1 Расчет материального баланса реактора	40
6.2 Энергетический баланс реактора	42
6.3 Конструктивный расчет реактора	43
Заключение	45
Список используемых источников	46

Введение

До середины двадцатого века воздействие антропогенных факторов на окружающую среду было не сопоставимо с внутренними природными процессами саморегуляции. Интенсивный рост населения, развитие энергетической отрасли, химической и атомной техники, сельского хозяйства изменили устоявшийся баланс.

Антропогенная активность в данный момент приобрела глобальный планетарный характер. Все природные системы подвергаются значительному воздействию. Так в атмосферном воздухе наблюдается увеличение доли некоторых газов таких как диоксид углерода, оксид азота, метан, озон, галогеноуглеводородов. Ученые связывают данное явление с человеческой деятельностью. Увеличение содержания этих газов приводит к парниковому эффекту, разрушению озонового слоя.

Темпы роста выбросов диоксида углерода составляют 1-2% в год. Если данный показатель сохранит свое значение, то содержание углекислого газа в атмосфере удвоится к концу нынешнего века по сравнению с доиндустриальной эпохой. Хотя тенденция может стать и более интенсивной, что сократит срок достижения данной величины.

Темпы роста выбросов углекислого газа тесно связаны с ростом экономик промышленно развитых стран. В периоды кризисных явлений выбросы сокращаются, при восстановлении темпов роста экономики объем выбросов растет. Но так как в целом мировая экономика демонстрирует положительную динамику роста, объем выбросов в целом увеличивается. Для регулирования объема выбросов парниковых газов был разработан Киотский протокол, объединивший значительную часть развитых стран. Однако страны с такой крупной экономикой как Китай и США не ратифицировали его.

Снижение выделения CO_2 в атмосферу от деятельности химических предприятий является важной технической задачей, имеющей различные варианты решения. Применительно к производству каучуков необходимо снижение объемов сжигания технологически газов за счет вовлечения сбросных газов в новые технологические циклы.

Целью данной работы является вовлечение в производственный процесс газов сбрасываемых на сжигание от сепараторов дистиллятов ректификационных установок производства бутилена высокой чистоты.

Поставленная цель достигается путем решения следующих задач:

1. Выбрать способ переработки газов сбрасываемых с сепараторов дистиллята ректификационных установок.
2. Выбрать катализатор для осуществления процесса и конструкцию реактора.
3. Рассчитать конструктивные размеры реактора.

1 Общая характеристика производства

Изобутилен, как продукт разложения животных жиров был впервые выделен Фарадеем в начале 19-го века. В конце 19-го века он был получен при изучении процесса пиролиза низших спиртов Вюрцем. Большой вклад в изучение процессов получения и применения изобутилена был сделан русским ученым Бутлеровым. Им был открыт способ разложения триметилкарбинола. Изучен процесс гидратации изобутилена и процесс полимеризации. Первое применение изобутилен получил для создания жидкого топлива с высоким октановым числом. Твердые полимеры, получаемые из изобутилена и обладающие высоким молекулярным весом, являются основой для производства так называемого бутилкаучука.

Изобутилен, так же как и этилен, образуется в большем или меньшем количестве в процессах высокотемпературных превращений, которым подвергаются различные углеводороды. Крекинг-газ, особенно тот, который получается при газофазном крекинге нефти, содержит около 40% изобутилена. При переработке этого газа путем низкотемпературной ректификации изобутилен накапливается в той фракции, которая содержит углеводороды с четырьмя углеродными атомами. Эта фракция является сырьем при производстве изопрена.

Изобутилен высокой чистоты получают на установке БК-4.

Технология получения изобутилена из технологических изобутиленсодержащих газов организована через следующие стадии:

1) Каталитическое превращение изобутилена в триметилкарбинол.

Оборудование данного узла (гидрататоры Р-5/І,ІІ, емкости Е-1, Е-69, дефлегматоры Т-12/І,ІІ, теплообменник Т-63, насосы Н-2/І-ІІІ, Н-70/І-ІІІ) расположено на отметках 0.00, 7.2 и 13.2 м на наружной установке №1.

Для достижения максимальной степени извлечения изобутилена предусмотрен промежуточный отбор углеводородной фракции из

гидрататора Р-5/II (колонна КТ-95, дефлегматоры Т-96, Т-96а, кипятильник Т-97, емкость Е-98, насосы Н-99/I,II).

2) Выделение азеотропа триметилкарбинол–вода ректификацией водного раствора триметилкарбинола.

Узел включает оборудование (колонна КТ-15, кипятильник Т-16, дефлегматор Т-18, емкость Е-19, насосы Н-17, Н-20), которое расположено на отм. 0.00, 7.2 и 13.2 м наружной установки №2.

3) Отгонка «легких» углеводородов из азеотропа триметилкарбинол–вода.

Колонна КТ-21, кипятильник Т-22, дефлегматор Т-23, емкость Е-126, отстойник О-34, насосы Н-25 расположены на отм. 0.00, 7.2, 13.2, 18.6 м наружной установки №2.

4) Дегидратация азеотропа триметилкарбинола с получением изобутилена и воды.

Дегидрататоры Р-28/I,II, кипятильники Т-29/I,II, конденсаторы Т-30/I,II, сепаратор О-31, емкость Е-111, насосы Н-37, Н-112 расположены на отм. 0.00, 7.2 и 13.2 м наружной установки №1 и насосного отделения №1.

5) Отмывка изобутилена водой.

Колонна КТ-38, теплообменник Т-70а, насосы Н-39, Н-70а расположены на отм. 0.00, 7.2 м наружной установки №1 и насосного отделения №1.

6) Компримирование изобутилена.

Компрессор М-148, сепаратор О-212, емкость Е-213, гидрозатвор О-213а, холодильник Т-214, емкости О-149, Е-150, Е-241, насос Н-151. Все оборудование расположено в компрессорном отделении, отм. 0.00 м.

7) Ректификация изобутилена от «тяжелых» углеводородов.

Колонна КТ-48, емкость О-46, кипятильники Т-49/I,II, дефлегматор Т-50, емкость О-51, насосы Н-47, Н-52 расположены на отм. 0.00, 7.2 и 13.2 м наружной установки №2, насосное отделение №2, отм. 0.00 м.

8) Ректификация возвратной изобутановой (бутиленовой) фракции от триметилкарбинола и димеров изобутилена.

Емкость Е-13, колонна КТ-115, кипятильник Т-116, конденсатор Т-119, емкости Е-118, Е-118а, холодильник Т-121, насосы Н-117.

Все оборудование расположено на отм. 0.00, 7.2 и 13.2 м наружной установки №2, насосное отделение №2, отм. 0.00 м.

9) Азеотропная осушка изобутилена.

Колонна КТ-53, емкости О-57, О-58, кипятильник Т-54, холодильники Т-55, Т-61, насосы Н-59, Н-60 расположены на отм. 0.00, 7.2 и 13.2 м наружной установки №2, насосное отделение №2, отм. 0.00 м.

10) Отмывка димеров изобутилена водой от триметилкарбинола .

Колонна КН-6, емкость О-40, насос Н-35, отм. 0.00 и 7.2 м наружной установки №2, насосное отделение №2.

11) Очистка технологической воды от примеси серной кислоты .

Холодильник Т-64, емкости Е-90, Е-93, Е-65, Е-77, Е-106, насосы Н-91, Н-94а, Н-66, Н-107, Н-78, Фильтры-отделители Пн-71, Пн-72 расположены на отм. 0.00 и 5.2 м наружной установки №1, насосное отделение №1.

Год ввода в эксплуатацию установки БК-4 – 1983.

По проекту производительность установки составляет 42000 тонн чистого изобутилена в год.

Реально достигнутая мощность не превышает 25000 тонн в год по основному продукту.

Разработчик технологического процесса – НИИМСК г. Ярославль.

Проект выполнен Гипрокаучуком г. Москва.

2 Характеристика получаемого изобутилена

Для получения изобутилена применяется формованный ионитный катализатор. Источником непосредственно изобутилена являются углеводородные фракции полученные при разделении изобутан-изобутиленовой фракции, а также из отходов производства изопренового каучука и бутилкаучука. Изобутилен является важным сырьем в процессах получения изопрена, триизобутилалюминия, метилтретбутилового эфира, бутилкаучука и в различных процесса алкилирования углеводородов.

Химическая формула – iC_4H_8 .

Молекулярная масса – 56,107.

Агрегатное состояние изобутилена при нормальных условиях – газообразное. Цвета не имеет, обладает неприятным резким запахом. Изобутилен сжижается при $-7^{\circ}C$ при атмосферном давлении. Плотность сжиженного изобутилена 594кг/м^3 . Изобутилен горюч, температура самовоспламенения $465^{\circ}C$. В воде практически нерастворим. При этом хорошо растворяется в полярных органических растворителях таких как спирты, эфиры. По токсическому воздействию на организм человека изобутилен относится к малоопасным веществам. Класс опасности четвертый.

Предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляет 100 мг/м^3 . Вызывает кислородное голодание, раздражает глаза, угнетает центральную нервную систему, также раздражает слизистые оболочки носа и горла. При контакте с кожей вызывает обморожение, из-за интенсивного процесса кипения при комнатных температурах. Оказывает легкое наркотическое воздействие на организм человека. Характерными симптомами являются головная боль, головокружение, чувство опьянения.

Для защиты органов дыхания применяют фильтрующие противогазы при содержании изобутилена в воздухе $0,5\%$, при более высоких концентрациях –

противогазы шланговые, изолирующие с принудительной подачей свежего воздуха.

3 Описание технологического процесса и схемы

При помощи установки БК-4 из бутилен-изобутиленовой фракции производства дивиниловых каучуков, изобутан-изобутиленовой фракции установки производства бутилкаучуков и изобутиленсодержащих отходов различных производств выделяют изобутилен высокой чистоты.

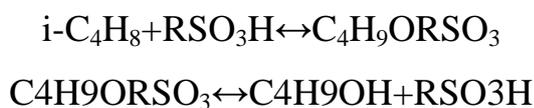
Извлечение изобутилена из фракций, содержащих изобутилен, производится в две ступени:

- 1) Реакция изобутилена с водой с получением триметилкарбинола.
- 2) Разложение триметилкарбинола.
- 3) Очистка технологической воды

Гидратация изобутилена происходит по следующей схеме:



или по стадиям:



Тепловой эффект реакции гидратации равен 12000 ккал/кмоль.

Гидратация организована в противоточном реакционно-экстракционном режиме. Температура процесса поддерживается на уровне 90°C, давление около 1,8 МПа.

Использование экстракционно-реакционного противотока на стадии гидратации позволяет обеспечить высокие скорости гидратации по всей высоте слоя катализатора.

Катализатор КУ-2-23 ФПП на стадии гидратации обеспечивает конверсию изобутилена не менее 85 %.

При использовании в качестве сырья изобутан-изобутиленовой фракции побочным продуктом являются димеры изобутилена.

При использовании в качестве сырья бутилен-изобутиленовой фракции побочными продуктами, кроме димеров изобутилена, являются продукты гидратации бутиленов.

Процесс дегидратации триметилкарбинола ведут при давлении 0,06МПа при температуре около 85°С. Используется ионообменный катализатор типа КУ-2-23 ФПП. Уравнения, описывающие процесс, приведены выше.

Для осуществления процессов гидратации/дегидратации используется катализатор на основе катионитов марок КУ-23П, КУ-2П с матричным материалом – полипропиленом. Композиция поставляется в форме гранул.

Катализатор КУ-2-23ФПП на стадии дегидратации обеспечивает проектную производительность по изобутилену в течение 5000 – 10000 часов.

Ведение технологического процесса осуществляется, в основном, в автоматическом режиме, но в отдельных случаях допускается ручное регулирование или регулирование шунтом клапана на период отключения его на ремонт или чистку.

3.1 Получение азеотропа триметилкарбинола путем гидратации изобутилена

Сырье – бутилен-изобутиленовая фракция из отделения Д-1 или изобутан-изобутиленовая фракция из БК-3 (или отделения Д-1а), изобутан-возврат-ректификат из отделения И-3 поступает в емкость Е-1. В теплообменнике Т-3 при помощи оборотной воды происходит предварительное охлаждение сырья для получения изобутилена.

Уровень в емкости Е-1 автоматическим регулятором, исполнительный механизм которого установлен на подаче сырья в емкость Е-1, а расход замеряется прибором FT 352. Расход изобутана-возврата-ректификата из отделения И-3 регулируется клапаном поз. 8170.

Емкость Е-1 представляет собой в сборник сырья для выделения изобутилена из различных источников. Предусмотрен прием возвратной изобутан-изобутиленовой фракции из И-3-9, от насосов кубового остатка колонны Кт-48, изобутилен-бутиленовой фракции из отделения Д-1. Давление в емкости Е-1 поддерживается в автоматическом режиме, путем сброса на факел и подачей азота в верхнюю часть сборника.

Гидратация изобутилена проводится в одном или одновременно в двух, последовательно или параллельно работающих, вертикальных цилиндрических аппаратах Р-5/І, Р-5/ІІ. Последовательная и параллельная работа гидрататоров предусмотрена для увеличения выпуска изобутилена-ректификата. Последовательное соединение гидрататоров Р-5/І,ІІ с промежуточным выводом углеводородного потока над первым слоем катализатора в Р-5/ІІ и получением концентрированного ТМК обеспечивает высокую степень извлечения изобутилена при значительно меньшей подаче воды на стадию гидратации. В связи с этим можно уменьшить объемное соотношение воды с 1:8 до 1:3 (углеводородной фракции С₄ и парового конденсата).

Гидратация изобутилена из изобутилен-содержащих фракций проводится в Р-5/І и Р-5/ІІ на катализаторе КУ-2-23ФПП, который располагается в средней части аппарата: Р-5/І – пятью слоями по 2 м высотой каждый; Р-5/ІІ – четыре слоя катализатора. Первый и второй слой катализатора разделены перегородкой, обеспечивающей проход среды только в одном направлении.

Подача сырья в гидрататоры из емкости-сборника Е-1 осуществляется при помощи насосов поз. Н-2/1,2. Регулирование подачи осуществляется в автоматическом режиме путем сброса среды с нагнетания обратно в емкость и клапанами на нагнетании.

Пройдя слой катализатора, возвратная углеводородная фракция отслаивается в верхней части гидрататоров Р-5/І,ІІ и поступает через

теплообменник Т-12/І,ІІ в сепаратор-отстойник Е-13. Уровень раздела фаз поддерживается автоматически.

Предусмотрена подача непрореагировавшей углеводородной фракции (БИФ или ИИФ) после теплообменников Т-12/І,ІІ помимо отстойника Е-13 на питание колонны КТ-115 или, минуя ее, в отделения Д-1, Д-1а.

Теплообменник Т-12 служит для регулирования температуры углеводородной фракции. Теплообменник охлаждается оборотной водой.

Технологическая вода на гидратацию поступает в верхнюю часть реакторов-гидрататоров Р-5/1,2. В зоне подачи смонтировано распределительное устройство. Для подачи воды используется насос Н-70. Вода находится в емкости-накопителе Е-69. Технологическая вода перед подачей нагревается в теплообменнике Т-63, где рекуперируется тепло фузельной воды, выходящей из нижней части аппарата КТ-15. Подача фузельной воды осуществляется в автоматическом режиме при помощи регуляторов.

Раствор триметилкарбинола из реакторов-гидрататоров поступает для разделения в ректификационную колонну поз. КТ-15. Забор раствора осуществляется из нижней части реакторов. Регулирование температуры в реакторах-гидротаторах осуществляется с помощью теплообменников Т-63 и Т-64. Значение температуры поддерживается в пределах 80-90° С.

Давление в гидрататоре также поддерживается на определенном уровне. Оно не должно превышать 23 кгс/см².

Для достижения максимальной степени извлечения изобутилена предусмотрен промежуточный отбор углеводородной фракции, содержащий триметилкарбинол, из гидрататора Р-5/2. Промежуточный отбор выполнен путем установки тарелки между слоями катализатора. Газофая фаза проходит через тарелку. Жидкая не поступает с нее вниз. Смесь находящаяся под тарелкой разделяется на слои. Водный и углеводородный. Оба слоя содержат триметилкарбинол.

Углеводородный слой из-под «глухой» тарелки Р-5/2 поступает на ректификацию от ТМК в колонну Кт-95.

Ректификационная колонна Кт-95 служит для выделения триметилкарбинола из углеводородной фазы. Для обогрева кубовой части колонны используется выносной кипятильник поз. Т-97. Теплоносителем, обеспечивающим нагрев, является водяной пар. Из верхней части колонны выходят пары дистиллята. Они попадают в конденсатор Т-96. Он охлаждается оборотной водой. Определяющим параметром работы ректификационной колонны Кт-95 является давление в колонне, которое поддерживается автоматически. После частичной конденсации парожидкостная смесь поступает в емкость-сепаратор Е-98. Здесь жидкая фаза отделяется от газовой. Газовая состоит из несконденсировавшихся газов направляется на факел. Жидкая фаза при помощи насосов Н-99/1,2 направляется в ректификационную колонну Кт-95, в качестве флегмы. При наличии избытка жидкой фракции ее направляют в гидрататор Р-5/2 на глухую тарелку.

Схемой предусмотрено использование насоса Н-2/II вместо насосов Н-99/I,II.

Подача флегмы оказывает существенное влияние на чистоту продуктов разделения ректификационной колонны. Ее расход поддерживается автоматическим регулятором.

Из ректификационной колонны Кт-95 удаляется кубовый остаток. Он охлаждаясь в теплообменнике Т-96а направляется в сборник Е-19 через соответствующий клапан.

При последовательной работе гидрататоров Р-5/1,2 весь объем углеводородного сырья из сборника Е-1 поступает в пространство нижней части реактора Р-5/2 через распределительное устройство. Расход сырья в гидрататор Р-5/2 поддерживается автоматически. На этой же линии установлен байпас с регулятором расхода поз. 8125 со сбросом в емкость Е-1. Между 1 и 2 слоями катализатора в гидрататоре Р-5/2 установлена

распределительная перегородка, под которой из реакционной смеси выделяется и собирается углеводородная фаза, содержащая ТМК. Углеводородный поток по уровню раздела фаз поступает в ректификационную колонну Кт-95, где кубом получают концентрированный ТМК, а верхом отгоняются углеводороды С₄. Уровень раздела фаз под распределительной перегородкой выдерживается автоматическим регулятором. Дистиллят колонны Кт-95 возвращается в гидрататор Р-5/2 над распределительной перегородкой. Высококипящий поток ректификационной колонны Кт-95 направляется в емкость Е-19.

Углеводороды С₄ прошедшие через реактор Р-5/2, выделяются в верхней части аппарата и направляются в реактор Р-5/1 на нижнее распределительное устройство.

Выделение отработанных углеводородов производится в верхней части реактора Р-5/1. Там же происходит их отслаивание от механически унесенной воды. Далее они выводятся через холодильник Т-12/1 в емкость-сборник Е-13.

Подогретая технологическая вода подается в верхнюю часть реактора Р-5/1. Для подачи используется насос Н-70. Нагрев технологической воды осуществляется фюзельной водой колонны Кт-15 в теплообменнике Т-63. Процесс нагрева регулируется в автоматическом режиме, путем управления клапаном подачи воды в Р-5/1.

Водный раствор триметилкарбинола из реактора Р-5/1 поступает в реактор Р-5/2. Пройдя через реактор Р-5/2 сверху вниз, поток водной фазы направляется на деление в ректификационный аппарат Кт-15.

Для нормального течения процесса гидратации в реакторах Р-5/1,2 необходимо контролировать температуру и давление. Давление поддерживается клапаном, расположенным на линии выхода водного раствора триметилкарбинола в ректификационную колонну Кт-15. Температура регулируется клапаном на байпасе теплообменника Т-63 в пределах 85-90°С.

Углеводородная фаза из реакторов Р-5/1,2 направляется для отделения водной фазы и триметилкарбинола в отстойную емкость Е-13. Отделенная вода направляется в колонну Кн-6. Уровень раздела фаз и давление в емкости Е-13 поддерживаются автоматически.

Предусмотрена подача углеводородной фазы из реакторов Р-5/1,2 помимо Е-13 в КТ-115 (в случае вывода в ремонт Е-13).

Углеводороды из Е-13 подаются в колонну КТ-115. В зависимости от состава углеводородной фазы подача может осуществляться на разные тарелки. Можно выбрать 48, 38 и 30ую тарелки. Также есть альтернативный вариант подачи в отделение Д-1.

Углеводородная фракция очищается от триметилкарбинола и димеров в колонне КТ-115 методом ректификации. Тепло на проведение процесса подается через теплообменник-испаритель Т-116. Теплоносителем является водяной пар. Уровень и давление в колонне поддерживаются автоматически. Конденсат после испарителя Т-116 собирается в сборнике Е-116а.

Парообразные углеводороды выходят из верхней части колонны КТ-115 и направляются в конденсатор Т-119. Пары охлаждаются оборотной водой. Происходит частичная конденсация. Несконденсировавшихся газы направляются на факельную установку для сжигания. Давление в колонне поддерживается клапаном установленным на линии сброса газа на уровне 0,35-0,55 МПа. Сконденсированные углеводороды из конденсатора Т-119 поступают в сборник Е-118, откуда после отстоя от воды углеводороды направляются в сборник Е-118а. Из емкости Е-118а жидкая фаза поступает в верхнюю часть колонны КТ-115 в качестве флегмы насосом Н-117. Избыточное количество углеводородов отводится: бутилены в отделение Д-1, а изобутан-возврат - в отделение Д-1а. Во избежание замерзания в зимнее время в линию возвратной углеводородной фракции в отделения Д-1, Д-1а разрешается подача метанола из емкости Е-109 насосом Н-110. Расход флегмы и уровень в сборнике Е-118а поддерживаются автоматическими регуляторами.

Существует возможность подачи возвратной углеводородной фракции насосом Н-117 в отделение Д-1 или в отделение Д-1а (по трубопроводу №1 или №2).

Кубовый продукт колонны Кт-115, пройдя холодильник Т-121, охлаждаемый оборотной водой, поступает в куб промывной колонны Кн-6 для отмывки димеров от ТМК. Расход кубового остатка из нижней части колонны Кт-115 контролируется автоматически через клапан на линии подачи продукта в промывную колонну Кн-6.

Насадочная отмывная колонна Кн-6, загруженная кольцами Рашига 25х25 на высоту 3,0 м, предназначена для отмывки димеров от триметилкарбинола.

В отмывочную колонну Кн-6 фузельная вода поступает из емкости Е-69. Подача осуществляется в верхнюю часть колонны насосом Н-70а.

Предварительное охлаждение фузельной воды происходит в теплообменнике Т-70а. Теплоносителем является оборотная вода. Расход фузельной воды поддерживается автоматически.

В верхней части колонны Кн-6 отслаиваются очищенные от триметилкарбинола димеры изобутилена, которые далее поступают в отстойник О-40. Откачка димеров производится насосом Н-35 периодически в Д-12 или Д-3.

Газообразные углеводороды с верха отстойника О-40 выводятся в емкость Е-103 через испаритель Т-23а.

Кубовый остаток колонны Кн-6, представляющий из себя раствор триметилкарбинола в воде, подается в ректификационную колонну Кт-15 на разделение. Давление в колонне Кн-6 поддерживается автоматическим регулятором.

Водный раствор ТМК из куба гидрататора Р-5 подается на питание колонны Кт-15 на одну из тарелок 12, 18 или 22 в зависимости от содержания ТМК.

Колонна Кт-15 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-16.

Паровой конденсат после испарителя Т-16 собирается в сборник Е-16а, откуда самотеком поступает по коллектору в емкость Е-106, пройдя предварительно холодильник Т-105.

Уровень в сборнике Е-16а поддерживается регулятором поз. 823, клапан которого установлен на выходе конденсата из сборника Е-16а в коллектор.

С верха колонны Кт-15 пары азеотропа ТМК–вода и легкие 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, несконденсированные легкие углеводороды из сборника Е-19 поступают в испаритель Т-23а для конденсации ТМК.

Азеотроп ТМК из сборника Е-19 насосом Н-20 в постоянном количестве подается в виде флегмы на верх колонны Кт-15. Постоянство подачи выдерживается регулятором поз. 826, клапан которого установлен на линии подачи флегмы в колонну. Избыток по уровню в сборнике Е-19 подается в колонну Кт-21 для отгонки растворенных углеводородов.

На питание колонны Кт-15 постоянно подаются на отпарку фузельная вода из куба дегидрататора Р-28/І,ІІ насосом Н-37 и избыток циркуляционной воды с ТМК из куба промывной колонны Кт-38 насосом Н-39.

Из куба колонны Кт-15 часть фузельной воды насосом Н-17 по уровню в кубе колонны Кт-15 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. Другая часть насосом Н-17 подается в испаритель Т-49/ІІ для обогрева колонны Кт-48, после чего также поступает через аппараты Т-63 и Т-64 на очистку.

Для исключения полной остановки установки на время ремонта колонны Кт-15 в зимних условиях и возможности циркуляции слабого

водного раствора ТМК, минуя колонну Кт-15, предусмотрена перемычка между линией питания колонны Кт-15 и линией нагнетания насоса Н-17.

Колонна Кт-21 предназначена для отгонки растворенных углеводородов из азеотропа ТМК.

Колонна Кт-21 обогревается паром через испаритель Т-22. Конденсат после испарителя Т-22 через конденсатоотводчик отводится в коллектор сбора конденсата в емкость Е-106, пройдя предварительно холодильник Т-105.

С верха колонны Кт-21 выходят пары азеотропа ТМК и фракции С₄, которые поступают в конденсатор Т-23, охлаждаемый обратной водой.

Конденсат из Т-23 самотеком поступает в сепаратор 0-24, откуда жидкость сливается в отстойник 0-34. Несконденсировавшиеся углеводороды С₄ и ТМК поступают в испаритель Т-23а.

Сконденсировавшиеся ТМК и углеводороды С₄ из испарителя Т-23а поступают в сепаратор 0-24а, откуда жидкий ТМК сливается в отстойник 0-34, а газообразные углеводороды выводятся на факел по регистратору поз. 5157.

Азеотроп ТМК из отстойника 0-34 насосом Н-41 подается в виде флегмы в колонну Кт-21. Постоянство подачи флегмы поддерживается регулятором поз. 8111.

Предусмотрен вывод некондиционного продукта из куба колонны Кт-21 насосом Н-25 в линию всаса насоса Н-20.

Схемой предусмотрена подача избытка ТМК из емкости Е-126 насосом Н-25 в одну из емкостей Е-65, Н-90/І,ІІ, Е-93/І,ІІ, а также подпитка азеотропом ТМК из этих емкостей в емкость Е-126 насосами Н-66, Н-91 и Н-94а соответственно.

Расход азеотропа ТМК на дегидратацию поддерживается регуляторами поз. 8201 и 8200, клапаны которых установлены на подаче азеотропа ТМК от насоса Н-25.

3.2 Дегидратация азеотропа ТМК в изобутилен, ректификация и азеотропная осушка изобутилена

Азеотроп ТМК из куба колонны КТ-21 и сборника Е-126 подается в дегидрататор Р-28, где на катализаторе КУ-2-23ФПП, расположенном в верхней части аппарата, производится дегидратация триметилкарбинола в изобутилен.

Имеется возможность параллельной работы дегидрататоров Р-28/І и Р-28/ІІ. В этом случае расход азеотропа ТМК на дегидратацию поддерживается автоматически регуляторами расхода поз. 8201 и 8200, клапаны которых установлены на линии подачи ТМК от насоса Н-25. Параллельная работа дегидрататоров предусмотрена для увеличения выхода изобутилена.

Дегидрататор Р-28 – аппарат колонного типа – состоит из нижней ректификационной части и верхней – реакционной, в которую загружается катализатор. Нижняя ректификационная часть дегидрататора имеет 14 колпачковых тарелок, предназначенных для полного исчерпывания ТМК из фузельной воды.

Обогрев дегидрататора Р-28 осуществляется паром через испаритель Т-29.

Конденсат из испарителя Т-29 самотеком поступает в сборник Е-29а, откуда по коллектору сливается в емкость Е-106.

Пары изобутилена, ТМК и воды с верха дегидрататора Р-28 поступают в парциальный конденсатор Т-30, охлаждаемый оборотной водой, в котором происходит конденсация паров ТМК и воды.

Парожидкостная смесь из конденсатора Т-30 поступает в сепаратор О-31, где происходит отделение газообразного изобутилена от жидкости. Жидкая фаза триметилкарбинол – вода поступает в емкость Е-111, откуда насосом Н-112 подается в дегидрататор Р-28 на орошение слоя катализатора; постоянство подачи поддерживается регуляторами поз. 836, 836/1.

С целью увеличения производительности дегидрататоров Р-28/1, II имеется возможность подачи триметилкарбинола от Н-25 в линию флегмы дегидрататоров.

Пары изобутилена из сепаратора О-31 поступают в куб колонны КТ-38 под тарелку № 1.

Колонна КТ-38 предназначена для отмывки изобутилена от ТМК водой, имеет 14 колпачковых тарелок.

На отмывку на верх колонны КТ-38 насосом Н-70а из емкости Е-69 подается фузельная вода, предварительно пройдя холодильник Т-70а, в трубное пространство которого подается обратная охлаждающая вода.

Циркуляция фузельной воды по колонне КТ-38 производится насосом Н-39.

В колонну КТ-38 предусмотрена подача кубовых колонны КТ-48, а также воды и ТМК из отстойных зон аппаратов 0-46, Е-51 и 0-57 на отмывку от ТМК.

Пары изобутилена после отмывки в колонне КТ-38 поступают в газосепаратор 0-212, где отделяются от капель жидкости. Далее газообразный изобутилен через буферную емкость поступает на всас 1-й ступени компрессора, где сжимается до давления не более $3,0 \text{ кгс/см}^2$ и подается в промежуточный холодильник. В промежуточном холодильнике газ охлаждается обратной водой, подаваемой в трубное пространство, после чего поступает на всас 2-й ступени компрессора, где сжимается до давления $3,5-6,5 \text{ кгс/см}^2$ и направляется в концевой холодильник. Охлаждение газов в концевом холодильнике осуществляется охлаждающей водой, подаваемой в трубное пространство. Из концевого холодильника газ через газосепаратор О-149 направляется в конденсатор Т-45, или минуя Т-45, в испаритель Т-49/1. Из газосепаратора О-149 унесенное из компрессора с газом масло периодически передавливается в емкость Е-241.

В емкости Е-241 производится отпарка углеводородов из масла за счет подачи пара или парового конденсата в змеевик аппарата. Из емкости Е-241 отработанное масло сливается в бочки и отправляется на регенерацию.

В случае превышения давления на всасе компрессора более $0,5 \text{ кгс/см}^2$ газ стравливается на факел через гидрозатвор Е-213.

Водный слой из отстойной части газосепаратора О-212 и буферной емкости на всасе компрессора периодически сбрасывается через гидрозатвор в хим.загрязненную канализацию (ХЗК).

Скомпримированный изобутилен через газосепаратор О-149 поступает в конденсатор Т-45, охлаждаемый оборотной водой. Сконденсированный изобутилен самотеком поступает в отстойник О-46. Отстоявшаяся вода собирается в отстойной зоне отстойника О-46. Уровень раздела фаз поддерживается регулятором поз. 844, клапан которого расположен на линии вывода водного слоя в Кт-38.

Имеется возможность подачи скомпримированного изобутилена из О-149 в Т-49/І, минуя Т-45, О-46 и насосы Н-47/І,ІІ.

В отстойник О-46 предусмотрена возможность приема некондиционного изобутилена из куба колонны Кт-53, а также изобутилена из отделения Д-1а – емкостей Е-8/І, Е-8/ІІ, Е-8/ІІІ.

С целью обеспечения стабильной подачи изобутилена - ректификата в БК-5 предусмотрена возможность переработки привозного изобутилена, принимаемого в отстойник О-46 из отделения И-1 (ТСЦ) – емкостей Е-6а, Е-9/ІІ – по распоряжению главного инженера.

Колонна Кт-48 предназначена для ректификации изобутилена от димеров и ТМК.

Обогрев колонны Кт-48 производится подачей фузельной воды в испаритель Т-49/ІІ и парового конденсата в испаритель Т-49/І.

При превышении давления в колонне Кт-48 до $6,5 \text{ кгс/см}^2$ срабатывает блокировка и автоматически закрываются клапана на линиях парового

конденсата из кипятильника Т-49/І и фузельной воды из кипятильника Т-49/ІІ.

Пары изобутилена-ректификата с верха колонны поступают в конденсатор Т-50, охлаждаемый оборотной водой. Давление верха колонны поддерживается регулятором поз. 848, клапан которого установлен на линии обратной воды из конденсатора Т-50. Сконденсированный изобутилен сливается в отстойник Е-51, откуда насосом Н-52 подается в виде флегмы в колонну КТ-48, а избыток – в отстойник О-57 для более полного расслоения и отстоя воды.

Водный слой из отстойника Е-51 поступает в колонну КТ-38. Уровень раздела фаз в отстойнике Е-51 поддерживается регулятором поз. 849, клапан которого установлен на линии вывода водного слоя в колонну КТ-38. Уровень изобутилена в отстойнике Е-51 поддерживается регулятором поз. 851, клапан которого установлен на линии подачи изобутилена от насоса Н-52 в отстойник О-57.

Кубовая жидкость из колонны КТ-48 отводится в колонну КТ-38, в емкость Е-1 или в БК-3 насосами Н-48а/І,ІІ. Уровень в кубе колонны КТ-48 поддерживается регулятором поз. 846, клапан которого установлен на линии вывода парового конденсата из испарителя Т-49/1. Расход кубовой жидкости из колонны КТ-48 в емкость Е-1, колонну КТ-38 поддерживается регулятором поз. 847, клапан которого установлен на линии вывода кубовых. Расход кубовой жидкости из колонны КТ-48 в БК-3 поддерживается регулятором поз. 8167, клапан которого установлен на линии подачи кубового продукта колонны КТ-48 насосами Н-48а/І,ІІ в БК-3. На этой же линии установлен регулятор производительности насоса поз. 8166 со сбросом в куб колонны КТ-48.

Сконденсированный азеотроп изобутилен-вода самотеком сливается в отстойник О-57 для отслаивания изобутилена от воды.

При завышении давления в колонне КТ-53 до 6,5 кгс/см² срабатывает блокировка и автоматически закрывается клапан на линии пара в испаритель Т-54.

Осушенный изобутилен-ректификат из куба колонны КТ-53 насосом Н-60 через холодильник Т-61, в трубное пространство которого поступает оборотная вода, подается на установку БК-5 или в отделение Д-1а (ТСЦ).

Предусмотрена подача в эту линию привозного изобутилена из отделения И-1 (ТСЦ).

Предусмотрена возможность подачи изобутилена на установку ИП-3-4 по перемычке в линию БИФ.

В случае получения некондиционного изобутилена-ректификата в колонне КТ-53 он насосом Н-60 возвращается в отстойник О-46 или в емкость Е-1.

Предусмотрена работа колонны КТ-53 в летний период без подачи пара в испаритель Т-54.

3.3 Очистка фузельной воды от анионов серной кислоты

Фузельная вода из куба ректификационной колонны КТ-15 насосом Н-17 направляется на очистку от анионов серной кислоты, образующихся в результате разложения катализатора КУ-2-23ФПП.

Очистка проводится в анионитовых фильтрах-отделителях Пн-72, заполненных ионообменной смолой (анионитом TULSION A-2X MP SM или АМБЕРЛАЙТ JRA 96).

После каждой загрузки ионообменной смолы в фильтр Пн-72 производится предварительная активация смолы, которая заключается в следующем:

- сухая ионообменная смола замачивается в течение 7-8 часов в водном растворе натриевой щелочи концентрацией $19 \pm 2\%$ масс.;

- водный раствор щелочи подается в фильтр Пн-72 из расчета 2,5 тн раствора на 1 тн сухой ионообменной смолы;

- после набухания ионообменная смола отмывается от избытка щелочи паровым конденсатом из емкостей Е-65, Е-90/І,ІІ или Е-106.

Работа фильтров заключается в периодическом проведении четырех операций, составляющих полный рабочий цикл:

- очистка циркулирующей воды;
- взрыхление ионитов перед регенерацией;
- регенерация ионитов;
- отмывка ионитов от продуктов регенерации и остатков непрореагировавшего раствора.

Фузельная вода, пройдя теплообменник Т-63 и холодильник Т-64, поступает в систему, состоящую из последовательно включенных фильтров-отделителей Пн-71, Пн-72. Подача фузельной воды на очистку производится через распределитель сверху вниз. Температура фузельной воды после теплообменника Т-64 регулируется подачей оборотной воды. Очищенная от анионов серной кислоты фузельная вода после фильтра Пн-72 через расширитель сливается в емкость Е-69, откуда насосом Н-70 через теплообменник Т-63 подается на гидратацию.

Постоянно в работе находится одна или две пары фильтров-отделителей Пн-71, Пн-72, третья в резерве.

Во время работы установки в режиме «на себя» предусмотрена возможность циркуляции воды, минуя фильтры-отделители Пн-71, Пн-72.

Для восстановления поглотительной способности ионообменной смолы она подвергается периодической регенерации.

Прием натриевой щелочи производится из отделения ИП-20-30 по трубопроводу в емкость Е-77.

Взрыхление, регенерацию и промывку ионообменной смолы в Пн-72 проводят поочередно с подачей рабочих растворов через смеситель Пн-75.

Для взрыхления ионообменной смолы в Пн-72 используется паровой конденсат из емкости Е-65 или промывные воды из емкости Е-90/І,ІІ. Воды взрыхления из Пн-72 принимаются в емкость Е-93/І,ІІ.

Для регенерации ионообменной смолы в Пн-72 используется 1-4%-ный водный раствор едкого натрия.

Приготовление водного раствора щелочи осуществляется в потоке в смесителе Пн-75 подачей расчетного количества парового конденсата из емкости Е-65 (Е-106) насосом Н-66 (Н-107) или промывных вод из емкости Е-90/І,ІІ насосом Н-91 и раствора едкого натрия из емкости Е-77 насосом Н-78.

После регенерации ионообменная смола выдерживается в растворе 8 часов для более полного удаления анионов серной кислоты.

Для освобождения линии и смесителя Пн-75 от избытка щелочи включается насос Н-66 или Н-107 на подаче парового конденсата со сбросом по шунтовой линии помимо Пн-72 в емкость Е-93/ІІ.

На установке предусмотрена станция перекачки парового конденсата. Паровой конденсат после испарителей Т-16, Т-22, Т-116 поступает в холодильник Т-105, где охлаждается до температуры не более 90°С оборотной водой и подается в емкость Е-106. Паровой конденсат после испарителя Т-54 и Т-49/1 поступает в емкость Е-106, минуя холодильник Т-105. Конденсат из Т-97, Т-142, Е-29а, катализаторного отделения поступает в емкость Е-106, минуя Т-105.

Паровой конденсат по уровню в емкости Е-106 насосом Н-107 подается на ТЭЦ и частично в сборник Е-65 для последующего использования его при регенерации ионообменных смол в фильтрах Пн-71, Пн-72.

3.4 Загрузка и выгрузка катализатора КУ-2-23ФПП в аппараты Р-5, Р-28 и ионообменной смолы в аппараты Пн-72

По истечении определенного времени работы катализатор КУ-2-23ФПП и ионообменная смола (TULSION A-2X MP SM или АМБЕРЛАЙТ) теряют свою активность, что в конечном итоге приводит к снижению выхода целевого продукта. В этом случае отработанный катализатор и ионообменные смолы заменяются на свежие.

Свежий катализатор со склада автопогрузчиком подвозится к аппаратам Р-5, Р-28 и загружается вручную во избежание разрушения катализатора.

Мешки с катализатором автокраном поднимаются на площадку, а оттуда через загрузочный люк катализатор загружается в аппараты Р-5/І,ІІ, Р-28/І,ІІ.

Аналогично загружаются ионообменной смолой фильтры Пн-72/І,ІІ,ІІІ.

Выгрузка отработанного катализатора из аппаратов Р-5, Р-28 и ионообменной смолы из аппаратов Пн-72 производится следующим образом: в люк аппарата вставляется всасывающее сопло и при включении в работу вакуум-насоса Н-247 в системе создается разрежение. Атмосферный воздух устремляется в сопло, погруженное в отработанный катализатор или ионообменную смолу. Захватывая частицы материала, воздух поступает в бункер Пн-245, где катализатор и ионообменная смола оседают на дно, а воздух, очищенный в циклоне, через воздушку вакуум-насоса выбрасывается в атмосферу. Отработанный катализатор загружается в контейнеры и отправляется потребителям. При отсутствии потребителей отработанный катализатор и ионообменная смола из бункера Пн-245 вывозятся самосвалом в ЗАО «Рекультивация» на захоронение.

Для сбора атмосферных осадков имеются емкости Е-124/1 и Е-124/ІІ. После проведения анализа состава осадков последние подаются в ХЗК.

Охлаждение насосов Н-2, Н-17, Н-70, Н-117, Н-5а/1,2 производится циркуляцией охлаждающей воды.

Стравливание углеводородов от предохранительных клапанов аппаратов Кт-15, Кт-21, Кт-48, Кт-53, Кт-115, Р-5, Р-28, О-46, О-57, Е-51, Е-118 ведется через емкости Е-104 и Е-103 на факел, где установлен индикатор сброса на факел, поз. 5157.

Стравливание жидкости от предохранительных клапанов аппаратов Т-63, Т-64 производится в емкость Е-69.

При остановке системы предусмотрено ручное стравливание углеводородов от аппаратов Е-1, Е-13, Е-19, О-46, Е-51, О-57, Е-98, Е-118, Е-118а, Е-125/І,ІІІ, Р-5, Р-28 через емкость Е-103 на факел.

Жидкая фаза из емкостей Е-103, Е-104 насосами Н-85 подается в промывную колонну Кн-6 или в емкость Е-93.

Насосы Н-47, Н-48а, Н-52, Н-59, Н-60, Н-117, Н-2, Н-5а, Н-99, подающие сжиженные углеводороды, освобождаются через емкость Е-103 на факел.

Насосы Н-17, Н-20, Н-25, Н-35, Н-41, Н-37, Н-70, Н-39, Н-112, Н-70а, Н-78, подающие водный раствор ТМК, фузельную воду, очищенный конденсат, освобождаются в заглубленную емкость Е-125/І или Е-125/ІІІ.

Для предотвращения замерзания аппаратов и трубопроводов в зимнее время предусмотрена система обогрева: спутники и змеевики.

Для обеспечения безопасного ведения технологического процесса получения изобутилена предусмотрены следующие блокировки:

- автоматическое отключение насосов Н-2, Н-70, Н-99 при завышении давления в гидрататорах Р-5/І,ІІ более 23 кгс/см²;

- автоматическое отключение насосов Н-124а/1, Н-124а/ІІ при понижении уровня в емкостях Е-124/1, Е-124/ІІ до 20%;

- автоматическое отключение подачи энергоносителей в испарители колонн Кт-21, Кт-15, Кт-115, Кт-48, Кт-53, Кт-95 – при повышении давления срабатывают блокировки на закрытие регулирующих клапанов на линиях пара в испарители Т-22, Т-16, Т-116, Т-54, Т-97 и на линиях вывода парового конденсата из Т-49/І и фузельной воды из Т-49/ІІ;

- автоматическое включение аварийной вентиляции АВ-1, АВ-2, АВ-3 при срабатывании сигнализатора до взрывных концентраций «Щит-ІV» при достижении содержания горючих газов и паров в воздухе в насосных отделениях № 1,2 и компрессорном отделении 15% от нижнего предела взрываемости;

- включение резервных вентсистем В-2, В-3, В-6а, В-7, П-1, П-2, П-3, П-4, П-5, П-6, П-7, П-8, П-9, П-12, П-13 при остановке работающих.

Главные электродвигатели компрессоров М-148/І,ІІ имеют защиту:

- от перегрузки;
- токовую отсечку;
- от замыкания на землю;
- от минимального напряжения.

Стадия выделения изобутилена путем взаимосвязанных процессов гидратации/дегидратации сопряжена с неизбежными потерями ценных углеводородов. В процессе задействованы ректификационные колонны КТ-115, КТ-38, КТ-21 и т.д. Паровая фаза выходящая из верхней части колонны охлаждается и происходит частичная конденсация легких углеводородов. Парожидкостная смесь направляется в сборник-сепаратор. Жидкая фаза частично возвращается в процесс в виде флегмы, частично поступает на следующие технологические стадии для дальнейшей переработки. Несконденсировавшиеся газы направляются на факельную установку для сжигания. При этом сбросом этих газов регулируется давление в ректификационных колонне. Давление в ректификационной колонне необходимо поддерживать на определенном уровне постоянно, так как оно оказывает значительное воздействие на процесс разделения. То есть сброс этих газов происходит постоянно. Вместе с тем данные сбросные газы содержат ценные компоненты, которые могут быть утилизированы выгодным образом. Основную часть этих газов составляет изобутилен и изобутан. Смесь данного состава может служить сырьем для реакции алкилирования, продуктом которой является изооктан, являющийся ценным высокооктановым компонентом бензиновых моторных топлив. Октановое число порядка 95-100 [1-8,15].

4 Обзор технологического устройства установок алкилирования

Алкилирование изобутана олефиновыми фракциями нефтехимических производств является одним из важнейших процессов, обеспечивающих улучшение качества моторных топлив в части энергетических и экологических показателей. В результате реакции алкилирования происходит совместное превращение изобутана и бутиленов с образованием бензиновых фракций, содержащих в основном изооктаны с высокими показателями октанового числа (ОЧ) [2,5,8].

Процесс алкилирования изобутана обеспечивает увеличение производительности нефтеперерабатывающих производств по высокооктановым компонентам моторных топлив, отвечающих современным экологическим требованиям, с низким содержанием серы, отсутствием ароматических углеводородов.

Продукт алкилирования изобутана - алкилат обладает низким давлением насыщенных паров и высокими октановыми характеристиками. Алкилирование изобутана изобутиленами – каталитический процесс. Катализатором являются серная и плавиковая кислоты. Но из-за ужесточения экономических и экологических требований к промышленным процессам в настоящее время ведутся интенсивные разработки новых типов экологически безопасных катализаторов процесса алкилирования изобутана.

Процессы алкилирования осуществлены в промышленности в различных вариантах. Широкое распространение получили процессы каталитического алкилирования изобутана различными алкенами (пропилен, изобутилен, пентен). Полученные углеводороды называют алкилатом. Алкилат в основном состоит из предельных углеводородов изостроения. Октановое число получаемой смеси составляет 90-100. Что делает его привлекательным компонентом высококачественных дорогих моторных топлив. Также в полученном продукте в силу специфики технологии

получения полностью отсутствуют сернистые соединения. Классический процесс основанный на использовании серной кислоты был разработан и промышленно внедрен в 1930-е годы. Первая установка, использовавшая фтороводород, была запущена в начале 1940-ых. Алкилат получавшийся на первых установках использовался исключительно как топливо для авиационной техники, это было связано в основном с Второй Мировой Войной. В послевоенное время получило развитие направления использования алкилата как компонента автомобильных моторных топлив. Ранее алкилат получали путем высокоселективной димеризации изобутиленов и последующего гидрирования октена в октан. Технология алкилирования обеспечивала более выгодную экономику процесса. В процессе не требуется водород. Более полно реагируют все изомеры бутиленовой фракции, чем в процессе димеризации. Бутилен изостроения практически не вовлекается в реакцию димеризации. Сырьем для процесса алкилирования традиционно выступают газы крекинга, продуктов нефтепереработки, также используются газы прочих термических процессов нефтепереработки. Серная и плавиковая кислоты в качестве катализатора используются благодаря положительных свойств. Они обладают хорошей селективностью применительно к данному процессу, дешевы, продолжительными циклами работы, возможностью регенерации и восстановления активности за счет обновления.

В процесс алкилирования вовлекаются алканы только изостроения. Скорость реакции алкилирования изобутана этиленом значительно ниже скорости реакции с пропиленом и бутиленом. От состава сырья зависит концентрация используемой кислоты. Для процесса алкилирования изобутана изобутиленом концентрация кислоты может быть 96-98%, при использовании в качестве сырья низших олефинов концентрация должна поддерживаться не менее 100%.

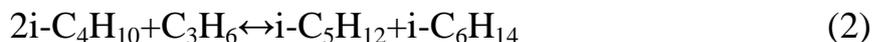
При условиях течения процесса возможно образование побочных продуктов. К числу побочных реакций можно отнести следующие:

1) Самоалкилирование или перенос водорода



Получаемый пропан является малоценным продуктом и не может рассматриваться в качестве целевого.

2) Деструктивное алкилирование



Изопентан и изогексан тоже не могут являться целевыми продуктами процесса по причине низкой стоимости.

3) Полимеризация. Процесс полимеризации может начаться при малых концентрациях изоалканов, снижении активности катализатора, повышении температуры в реакционной зоне. Неконтролируемый процесс полимеризации крайне вреден для ведения технологического процесса и качества конечного продукта.

Основной причиной дезактивации катализатора является течение реакций между кислотой и алкенами, водой. Эти процессы приводят потемнению и снижению концентрации кислоты. Для поддержания требуемой концентрации часть кислоты выводят из цикла и заменяют свежей.

Процесс алкилирования – экзотермичен. Для его осуществления необходимо отводить тепло реакции и поддерживать температуру в зоне реакции на определенном уровне. Так в процессе использующем серную кислоту температура поддерживается на уровне 0-10° С. В процессе использующем фтороводород температуры выше и составляют 25-30° С. Повышение температуры процесса приводит к интенсивному окислению углеводородов кислотой. Снижение температуры повышает октановое число продуктов реакции, но ограничено температурой замерзания катализатора. Помимо этого при снижении температуры растет вязкость кислоты. Это осложняет равномерное распределение в реакционном объеме и увеличивает энергетические затраты на перемещение катализатора. При этом требуется организация холодильного цикла для поддержания температурного режима.

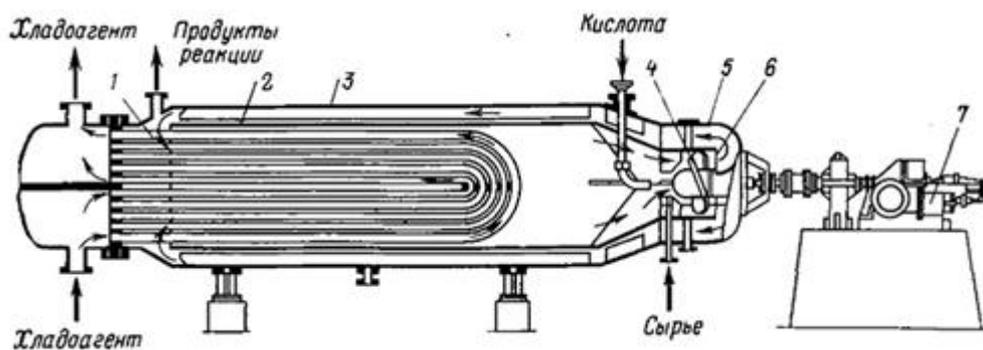
В этих обстоятельствах заключается достоинство фтороводорода как катализатора по сравнению с серной кислотой. Процесс протекает при более высоких температурах и соответственно влияние негативных факторов ослаблено.

Давление в реакторах выбирается таким образом чтобы сырье, катализатор и продукты находились в жидком состоянии. В различных вариантах промышленного исполнения давление составляет от 3 до 12 атм.

Катализаторы процесса алкилирования также ускоряют процессы полимеризации алкенов. Для исключения образования полиалкенов процесс ведут с избытком изооктанов. Организуется циркуляция потока изобутана. Соотношение изобутана к алкенам в циркуляте поддерживается на уровне 6:1. Избыток изобутана повышает качество продуктового алкилата, кроме того снижается выход продуктов побочных реакций. При превышении кратности циркуляции выше определенного оптимального уровня растут эксплуатационные затраты производства, при неизменности качества алкилата, а также необходимы большие размеры аппаратов установки.

На производительность процесса сильное влияние оказывает перемешивание реакционной массы и катализатора, так как они взаимно нерастворимы, при большой разности плотностей. Время пребывания реакционной массы в реакторе составляет от 5 до 20 минут. Соотношение между катализатором и реагентами поддерживается на уровне 1:1.

В промышленности процесс производства по технологии алкилирования может быть организован в нескольких вариациях. Распространены 2 вида реакторов. Различие заключается в подходе к отводу тепла реакции. Оно может быть передано через теплообменную поверхность к хладагенту или же может быть отдано за счет частичного испарения реакционной смеси.

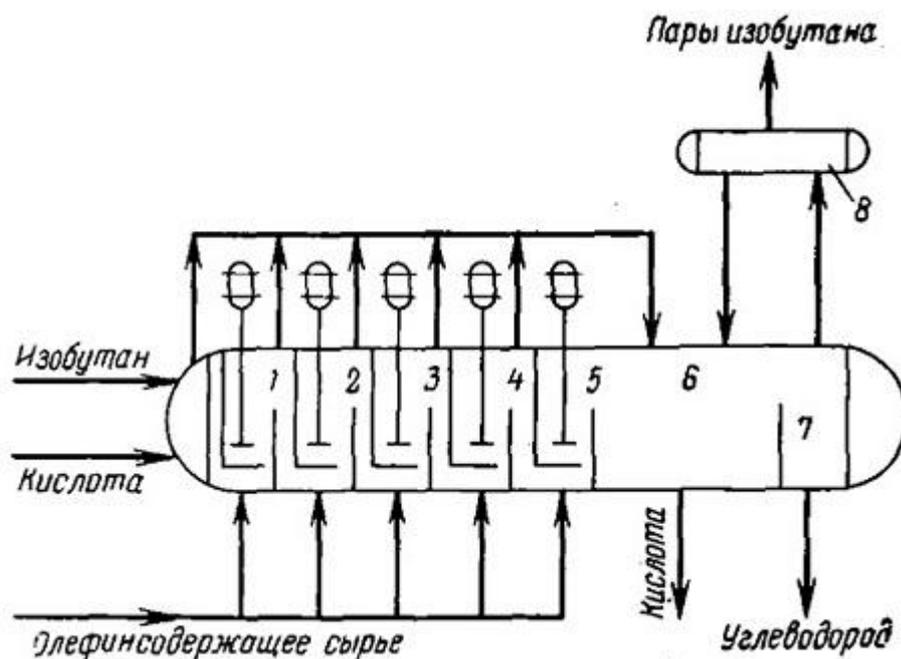


1- трубы, 2 – кожух, 3 – корпус, 4 –смесительное устройство, 5- крышка, 6- мешалка, 7-привод.

Рисунок 1 - Горизонтальный контактор

В реакторах первого типа (рисунок 1) смонтированы теплообменные устройства в которых тепло реакции поглощается кипящим аммиаком или пропаном.

Для заводов большой мощности используются каскады реакторов. Каскад выполнен в одно общем корпусе разделенным на секции. Все секции оснащены мешалками. Смесь катализатора и циркулянта-изобутана подается в первую секцию и последовательно проходит через весь каскад. Свежая сырьевая смесь подается равномерно в каждую секцию. Таким образом обеспечивается требуемый избыток изобутана. Устройства ввода сырья расположены над мешалками. Циркуляционные трубы обеспечивают перемешивание эмульсии. Кислота отделяется от углеводородов в последних двух секциях. Испарение части углеводородов обеспечивается за счет поддержания определенного для каждой секции давления и температуры. Бутан и пропан частично испаряются за счет тепла реакции и обеспечивают изотермический режим в пределах каждой секции. Принципиальная схема реактора представлена на рисунке 2.



1—5 — секции; 6, 7 — отстойные зоны; 8 — емкость изобутана.

Рисунок 2 - Пятисекционный каскадный реактор

«На многих современных установках сернокислотного алкилирования практикуется очистка углеводородного потока, выходящего из реактора, бокситом, а затем уже катализат нейтрализуется щелочью и промывается водой. Необходимость такой очистки вызывается образованием под действием катализатора сложных эфиров, наиболее стойкие из которых способствуют образованию шлама. В результате побочных реакций алкилирования в алкилате, как правило, содержатся фракции, выкипающие выше 170 °С, т. е. выше температуры выкипания товарных бензинов. Поэтому в схему установки включают колонну вторичной перегонки алкилата. Выход тяжелого алкилата при нормальном режиме составляет не более 5%. Режим сернокислотного алкилирования при эксплуатации отечественной установки с пятисекционным реактором каскадного типа следующий: температура продуктов реакции на выходе из реактора 5—9°С, избыточное давление 0,07 МПа; отношение изобутан: олефины в зоне реакции 15 : 1» [22].

5 Обзор твердых катализаторов процесса алкилирования

Процесс алкилирования обладает рядом заметных преимуществ в качестве способа переработки бутанов и бутиленов. Алкилат получаемый в результате реакции – высокооктановый экологически чистый компонент моторных топлив, а так же он не содержит сернистых соединений, ароматических и непредельных углеводородов, обладает низкой летучестью. Но процесс его производства имеет один существенный недостаток. Общепринятым катализатором является серная или плавиковая кислота.

Помимо опасности связанной с токсичным воздействием данных веществ на обслуживающий персонал и окружающую среду существует проблема, связанная с их коррозионной активностью. Емкостное, насосное, теплообменное оборудование и реакторы должны быть изготовлены из дорогостоящих стойких материалов. Для серной кислоты аппаратура изготавливается из легированных сталей, для плавиковой используется футерованное оборудование.

Для того чтобы получить столь высокоценный продукт не сталкиваясь с экологическими и техническими проблемами, снизить расходы на обеспечение безопасности персонала и окружающей среды, а также уменьшить капитальные затраты необходим переход на гетерогенные твердые катализаторы. Такие разработки ведутся. Главная проблема данного перехода заключается в низких временах пробега, то есть высокой скорости дезактивации. Решение данной проблемы кроется в проведении данной реакции в сверхкритических условиях. В этих условиях продукты побочных реакций удаляются с поверхности катализатора тем самым не влияя на его долгосрочную активность.

Разработано множество рецептур твердых кислотных катализаторов для процесса алкилирования бутанов. В качестве основы используются льюисовские и бренстедовские кислоты, цеолиты, галогенизированные

металлы, неорганические соли нанесенные на неорганические и органические носители, к которым также относятся сульфатированные оксиды металлов и перфторированные полимеры.

Алкилат, полученный с применением твердых кислот, по качеству не уступает алкилату, полученному в традиционных процессах. Однако проблема низкой стабильности твердокислотных катализаторов до сих пор не решена.

Исследования в области гетерогенных катализаторов алкилирования направлены на поиск систем, работающих в температурном интервале 20-120°C, не содержащих токсических компонентов, стабильность действия которых была бы сопоставима с традиционными жидкими катализаторами.

Активность катализаторов алкилирования характеризуется конверсией бутиленов в масс.%, весовым выходом алкилата на поданные в реакцию бутилены. Селективность катализатора алкилирования характеризуется содержанием триметилпентановых углеводородов (ТМП) в алкилате, масс.%.

Стабильность катализатора характеризуется весовым количеством бутиленов, переработанных единицей массы катализатора за время пробега, Все перспективные твердые катализаторы – широкопористые цеолиты. К ним относится ZSM, фожазит. Для придания цеолитам каталитических свойств в их состав включают различные химические элементы и соединения. Известны каталитические системы с применением лантана, цезия, хрома, молибдена, вольфрама, меди цинка, галлия, бора, цинка, олова, свинца, палладия, фтора платины и т.д. Вариантов композиции достаточно много [19,22].

Каталитические системы на основе бора и фтора показывают хорошую селективность по триметилпентану, порядка 90%. Соотношение изобутанов к алкенам может составлять 3-20:1. Конверсия изобутиленов составляет 80%.

Катализаторы, включающие фосформолибденовую и фосфорвольфрамовую кислоты нанесенные на оксид циркония показывают хорошую селективность, около 99,8% по триметилпентанам. Но зона

активности находится в температурном интервале свыше 200 С, что не позволяет получить высокого выхода продукта в промышленных условиях.

Разработаны цеолитосные катализаторы на основе сульфата алюминия с добавлением большой номенклатуры металлов. В их состав входит ванадий, ниобий германий, олово, алюминий, иттрий, цинк, кадмий, медь. Они проявляют каталитическую активность уже при 70 С. Обеспечивают приемлемую селективность порядка 90%, но обладают низкой производительностью.

Неплохие показатели дают системы на основе оксида цирконий с добавлением оксидов вольфрама, оксидов молибдена и палладия. В зависимости от соотношения компонентов такие каталитические системы проявляют селективность 61-68%, конверсия бутиленов на них в пределах 88-91%, выход на превращенные бутилены 0,9-1,1 г/г_{бутиленов}.

Наиболее перспективным катализатором для осуществления процесса алкилирования в промышленных условиях являются катализаторы на основе сульфатированного оксида алюминия с добавлением палладия. Исследованы композиции с различным соотношением компонентов. Лучшие показатели по соотношению значимых характеристик дают системы следующего состава: 1,1% Pd, выход на превращенные бутилены 1,6 г/г_{бутиленов}, селективность по триметилпентану 82%. Температура при которой катализатор проявляет каталитическую активность порядка 50° С и давления 3-10атм [21,22,24].

6. Расчет реактора

6.1 Расчет материального баланса реактора

Газовые выбросы установки получения изобутилена высокой чистоты предполагается использовать как сырье для процесса алкилирования.

Уравнение реакции алкилирования имеет следующий вид:



Полученный 2,3,4-триметилпентан легко отделяется от непрореагировавшего сырья. Процесс очистки может быть реализован путем конденсации.

Технологическая цепочка получения алкилата будет организована следующим образом (рисунок 3).

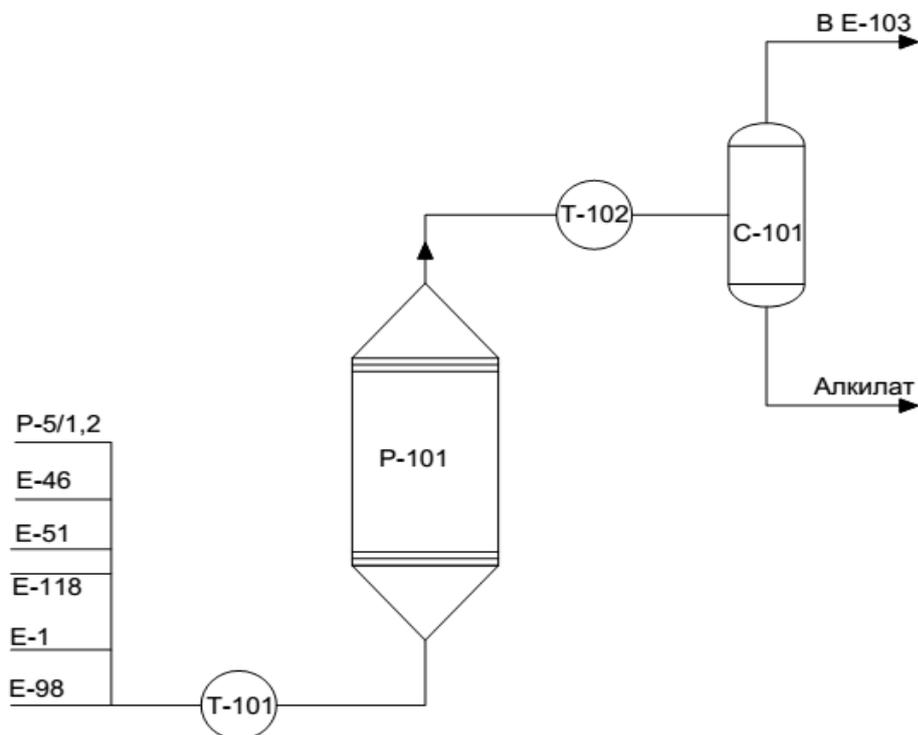


Рисунок 3 – Технологическая схема блока алкилирования

Газы из E-46, E-51, E-118, E-1, E-98, P-5, направляющиеся ранее в сборник E-103 будут смешиваться, и совместно поступать в теплообменник T-101. Состав смешанного потока представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав смешанных сбросных газов

Наименование компонента	Состав, %масс.	Расход, кг/ч
iC4H8	40	74,55
nC4H8	3,7	6,96
iC4H10	53,9	100,29
nC4H10	2,4	4,14
Итого	100	185,94

В теплообменнике смесь нагревается до температуры 50 С. Температура поддерживается при помощи подачи пара в межтрубное пространство. Далее нагретая реакционная смесь подается в нижнюю часть реактора Р-101 алкилирования. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат. Во внутреннем пространстве смонтирована полка заполненная катализатором. В качестве катализатора используется сульфатированный оксид алюминия, модифицированный палладием. Он обеспечивает максимальную производительность при селективности свыше 80%. Процесс проходит в адиабатическом режиме. Изобутан реагируя с изобутиленом образует изооктан. Прореагировавшая газовая смесь покидает реактор и поступает в конденсатор Т-102, где охлаждается через стенку оборотной водой. Далее парожидкостная смесь поступает в сепаратор С-101. Непрореагировавшие газы отделяются от продукта реакции и направляются в емкость Е-103.

Таблица 2 – Состав газообразных продуктов

Наименование компонента	Состав, %масс.	Расход, кг/ч
iC4H8	8,45	2,084
nC4H8	0,8	0,195
iC4H10	73,96	18,23
nC4H10	16,8	4,14
Итого	100	24,649

Жидкая фаза состоит из октанов различного строения. Состав представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав жидких продуктов

Наименование компонента	Состав, %масс.	Расход, кг/ч
2,2,4-триметилпентан	3,6	5,735
2,3,3-триметилпентан	4,9	7,834
2,3,4-триметилпентан	91,5	147,513
Итого	100	161,018

6.2 Энергетический баланс реактора

Реакция метанирования протекает со значительным выделением тепла 8,5кДж/моль. Реактор работает в адиабатическом режиме, то есть все тепло реакции идет на повышение температуры реакционной массы. Данный тип реакторов отличается простотой конструкции, относительно низким гидравлическим сопротивлением. Энергетический баланс метанатора описывается уравнением:

$$Q_{\text{ф.р.}} + Q_{\text{р-ии}} = Q_{\text{ф.п.}} \quad (4)$$

$$Q_{\text{ф.р.}} = G_{\text{р}} \cdot C_{\text{р}} \cdot T_{\text{р}} = 185,94 \cdot 1,428 \cdot 323 = 85763,71 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{р-ии}} = G_{\text{C}_4\text{H}_8} / M_{\text{C}_4\text{H}_8} \cdot q_{\text{реакции}} = 74,5 / 56 \cdot 8500 = 11308 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ф.п.}} = 85763,71 + 11308 = 97071 \text{ кДж/ч}$$

Тепловые параметры потоков представлены в таблице 4.

Таблица – 4 Энергетический баланс реактора

Приход, МДж/ч		Расход, МДж/ч	
Тепло реагентов, МДж/ч	85,763	Тепло продуктов, МДж/ч	97071
Тепло реакции, МДж/ч	11,308		
Итого	97071	Итого	97071

Температура потока выходящего из метанатора:

$$T_{п} = Q_{ф.п.} / (C_{п} \cdot G_{п}) = 97071 / (1,56 \cdot 186) = 334 \text{K} (64^{\circ}\text{C})$$

Рост температуры незначителен значит конструкция реактора выбрана правильно. Установка теплообменной аппаратуры не требуется.

6.3 Конструктивный расчет реактора

Мольный расход газа на входе в реактор:

$$\nu = \sum_{i=1}^n G_i / M_i = 74,55 / 56 + 6,96 / 56 + 100,29 / 58 + 4,14 / 58 = 3,255 \text{ кмоль/ч}$$

Исходя из данных по кинетике процесса возможно найти объем катализатора обеспечивающий заданную степень превращения

$$V_{КАТ} = \varphi \cdot V_{сырья} \cdot \tau \quad (5)$$

где φ - коэффициент запаса, принимаемый для компенсации снижения активности катализатора из-за отравления и механических потерь.

Принимаем $\varphi=2$.

$V_{сырья}$ - расход газа на входе в реактор, $\text{м}^3/\text{с}$;

τ - время контакта, с.

Объемный расход сырьевой смеси на входе в реактор при нормальных условиях

$$V_{сырья}' = \nu \cdot 22,4 = 72,912 \text{ нм}^3 / \text{ч}$$

Реальный объемный расход газовой смеси на входе в реактор:

$$V_{сырья} = \frac{V_{сырья}' \cdot T \cdot p_0}{T_0 \cdot p \cdot x} = \frac{72,912 \cdot 323}{273 \cdot 25 \cdot 0,4} = 3 \text{ м}^3 / \text{ч} \text{ или } 0,000958 \text{ м}^3/\text{с}$$

Фиктивное время $\tau_{ф}$ находим из соотношения $\tau_{н} = \tau_{ф} / \varepsilon$;

ε – порозность слоя катализатора;

$$\varepsilon = 1,2;$$

$$\tau_{ф} = 50 \cdot 1,2 = 60.$$

Принимая коэффициент запаса равным 2,0 получим:

$$V_{КАТ} = 2 \cdot 0,000958 \cdot 60 = 0,112 \text{ м}^3$$

Объем реактора можно определить из следующего соотношения:

$$V_{\text{реактора}} = \frac{V_{\text{КАТ}}}{\eta} \quad (6)$$

$\eta=0,9$ - коэффициент учитывающий неравномерность заполнения реакционной зоны катализатором:

$$V_{\text{реактора}} = 0,112/0,9 = 0,125 \text{ м}^3$$

Диаметр реактора определяется скоростью газового потока по сечению аппарата и объемного расхода сырьевой газовой смеси. Скорость подбирается исходя из размеров зерна катализатора и кинетики процесса. В данном процессе был выбран алюмосульфатосновный катализатор с нанесенным активным палладием. Размер зерен составляет 3мм, высота 5мм. Для данного катализатора оптимальное значение скорости 0,01м/с. Тогда диаметр реактора

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot V_{\text{сырья}}}{\pi \cdot \omega}} = 0,349 \text{ м}$$

Примем стандартный диаметр 400мм.

Высота слоя катализатора:

$$H = \frac{4 \cdot V_{\text{реактора}}}{\pi \cdot D^2} = 0,995 \text{ м}$$

Примем $H=1$ м.

Заключение

Технология получения изобутилена высокой чистоты достаточно сложна. В процессе задействовано большое количество теплообменного, массообменного, насосного оборудования. Не все технологические цепочки построены с учетом принципа научной организации технологических схем. В частности не продумана эффективная система утилизации газов из различного отстойного и сепарационного оборудования. В этом кроется ключ для модернизации данного процесса.

В работе была проанализирована технологическая схема производства, сделаны выводы о потенциальной возможности использования газовых выбросов производства для получения ценных углеводородных продуктов (октанов). Тем самым можно получить как экономическую прибыль от их реализации, так и экологический эффект за счет снижения выбросов в атмосферу дымовых газов. Для осуществления данного процесса понадобится включить в существующую технологическую схему блок состоящий из реактора, теплообменника, конденсатора и сепаратора.

Список используемых источников

1. Платэ Н. А. Основы химии и технологии мономеров/Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. -М: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. -696 с.
2. Огородников С.К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л: Химия. 1973. С. 296.
3. Вавилов Д.И. Получение изопрена взаимодействием триметилкарбинола и 1,3-диоксолана в присутствии кислого катализатора//Материалы IV межд. студенческой научно-практической конференции «Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях». Т.1. Чистополь: ИНЭКА. 2009. С.102-103.
4. Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А.П., Романова Н.В. Технология нефтехимического синтеза: Лабораторный практикум. -Казань: КХТИ, 2006. -92 с.
5. Буркин К.Е., Ахмедьянова Р.А. Экологичный и энергосберегающий метод одностадийного синтеза изопрена//Тезисы докладов Регионального фестиваля студенческой молодежи Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова «Человек. Гражданин. Ученый». -Чебоксары, 2010. -С. 221.
6. Капустин П.П. Дегидратация триметилкарбинола в присутствии формованного катализатора // П.П.Капустин, Д.В.Елизаров, В.З.Кузьмин, С.Г. Дьяконов // Изв. вуз. Химия и хим. технология, 1997. - Т. 40. - Вып. 5.- С. 94 - 99.
7. Дьяконов С.Г. Теоретические основы и моделирование процессов разделения веществ/С.Г.Дьяконов, В.И.Елизаров, А.Г. Лаптев. -Казань: Изд-во Казанского ун-та. -1993. -388 с.
8. Ахмедьянова Р.А. Новые методы синтеза изопрена из изобутана и метанола/Р.А. Ахмедьянова и др.//Инновации РАН -2010: Материалы ежегодной научно-практической конференции. -Казань, 2010 -С. 8-10.

9. Буркин К.Е. Одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола/К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова//Сборник аннотаций сообщений научной сессии КГТУ. -Казань, 2011. -С. 52.

10. Буркин К.Е. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола на сульфокатионите Д001/Р.А. Ахмедьянова, К.Е. Буркин, А.Г. Ликумович//Сб. материалов всерос. Научн. школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». - Казань, 2010. - С. 47.

11. Вавилов Д.И. Синтез мономера -изопрена для синтетических каучуков из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии твердых кислотных катализаторов/Д.И. Вавилов и др.//Бутлеровские сообщения. - 2010. -Т.21. -№7. -С.83-86.

12. Иониты в химической технологии/под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.

13. Рябчиков Д. И., Цитович И. К. Ионообменные смолы и их применение М.: Изд-во АН СССР, 1962. 186 с.

14. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса дегидратации раствора триметилкарбинола/Г.Б Минигалиев, П.П. Капустин, В.И. Елизаров//Сб. трудов Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» - ММТТ-2001. г. Смоленск, 2001, т. 6, С. 54-55.

15. Минигалиев Г.Б. Исследование гидравлического сопротивления и количества удерживаемой жидкости на пористом катализаторе/Г.Б Минигалиев//Вестник Казан. технол. ун-та. -2012. -Т. 15. -Вып. 13. -С. 82-86.

16. Галеев Э.Р. Проектирование процессов химической технологии методами решения основной задачи управления/Э.Р. Галеев, А.В. Долганов, В.В. Елизаров, В.И. Елизаров//Вестник Казан. технол. ун-та. -2012. -Т. 15. - Вып. 11. -С. 257-261.

17. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса получения изобутилена путем дегидратации раствора триметилкарбинола. /Г.Б

Минигалиев, П.П. Капустин, Д.В. Елизаров, Ф.А. Абдулкашапова//Межвузовский темат. сб. науч. тр. «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии» изд-во «Мастер Лайн» Казань, КГТУ, 2001, С. 187-192.

18. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса дегидратации триметилкарбинола в совмещенном реакционно-ректификационном аппарате./Г.Б Минигалиев//Межвузовский темат. сб. науч. тр. «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии» изд-во «Мастер Лайн» Казань, КГТУ, 2002, С. 45-56.

19. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию/Ю.И. Дытнерский; под ред. Ю.И. Дытнерского. -М.: Химия, 1983. -272 с.: ил.

20. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация/В.Б. Коган -Л. Химия, 1971. -432 с.

21. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие/Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; пер. с англ.; под ред. Б.И. Соколова. -3-е изд., перераб. и доп. -Л.: Химия, 1982. -592 с.: ил. -Нью-Йорк, 1977.

22. Постоянный технологический регламент производства изобутилена высокой чистоты ТР-БК-4-35-14.

23. Холланд Ч.Д. Многокомпонентная ректификация/Ч.Д. Холланд; пер. с англ. Б.Ц. Генкиной; под ред. В.М. Платонова. -М.: Химия, 1969. -352 с.

24. Огородников С.К., Идлис Г. С. Производство изопрена. Л: Химия. 1973. С. 296.

25. Вавилов Д.И. Получение изопрена взаимодействием триметилкарбинола и 1,3-диоксолана в присутствии кислого катализатора//Материалы IV межд. студенческой научно-практической конференции «Традиции, тенденции и перспективы в научных исследованиях». Т.1. Чистополь: ИНЭКА. 2009. С.102-103.

26. Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А.П., Романова Н.В.

Технология нефтехимического синтеза: Лабораторный практикум. -Казань: КХТИ, 2006. -92 с.

27. Буркин К.Е., Ахмедьянова Р.А. Экологичный и энергосберегающий метод одностадийного синтеза изопрена//Тезисы докладов Регионального фестиваля студенческой молодежи Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова «Человек. Гражданин. Ученый». -Чебоксары, 2010. -С. 221.

28. Капустин П.П. Дегидратация триметилкарбинола в присутствии формованного катализатора // П.П.Капустин, Д.В.Елизаров, В.З.Кузьмин, С.Г. Дьяконов // Изв. вуз. Химия и хим. технология, 1997. - Т. 40. - Вып. 5.- С. 94 - 99.

29. Дьяконов С.Г. Теоретические основы и моделирование процессов разделения веществ/С.Г.Дьяконов, В.И.Елизаров, А.Г. Лаптев. -Казань: Изд-во Казанского ун-та. -1993. -388 с.

30. Буркин К.Е. Одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола/К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова//Сборник аннотаций сообщений научной сессии КГТУ. -Казань, 2011. -С. 52.

31. Буркин К.Е. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола на сульфокатионите Д001/Р.А. Ахмедьянова, К.Е. Буркин, А.Г. Ликумович//Сб. материалов всерос. Научн. школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». -Казань, 2010. -С. 47.

32. Вавилов Д.И. Синтез мономера -изопрена для синтетических каучуков из 1,3-диоксолана и триметилкарбинола в присутствии твердых кислотных катализаторов/Д.И. Вавилов и др.//Бутлеровские сообщения. - 2010. -Т.21. -№7. -С.83-86.

33. Иониты в химической технологии/под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.

34. Галеев Э.Р. Проектирование процессов химической технологии методами решения основной задачи управления/Э.Р. Галеев, А.В. Долганов,

В.В. Елизаров, В.И. Елизаров//Вестник Казан. технол. ун-та. -2012. -Т. 15. - Вып. 11. -С. 257-261.

35. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса получения изобутилена путем дегидратации раствора триметилкарбинола./Г.Б. Минигалиев, П.П. Капустин, Д.В. Елизаров, Ф.А. Абдулкашапова//Межвузовский темат. сб. науч. тр. «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии» изд-во «Мастер Лайн» Казань, КГТУ, 2001, С. 187-192.

36. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса дегидратации триметилкарбинола в совмещенном реакционно-ректификационном аппарате./Г.Б. Минигалиев//Межвузовский темат. сб. науч. тр. «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии» изд-во «Мастер Лайн» Казань, КГТУ, 2002, С. 45-56.

37. Постоянный технологический регламент производства изобутилена высокой чистоты ТР-БК-4-35-14.

38. Фельдблюм В.Ш. Димеризация и диспропорционирование олефинов. М.: Химия, 1978.

39. Миронов В.Ф. Мономеры для новых полимерных материалов. НИИТЭХИМ 1974.

40. Мономеры химия и технология синтетических каучуков. Издательство Воронежского университета, 1964.

41. Веселов В.В., Шевель А.А., К.Е. Макарин, В.П. Семенов Научные основы каталитической конверсии углеводородов. Киев «Наукова думка», 1977.

42. Фельдблюм В.Ш., Москвичев Ю.А. Непредельные углеводороды и их производные: новые возможности синтеза, катализа, технологии.

43. Брагин О.В., Либерман А.Л. Превращения углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: «Химия», 1981.

44. Петров А.Д. Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, М: Издательство Академии Наук СССР, 1947.

45. Р.Я. Левина Синтез и контактные превращения непредельных углеводов. М.: Издательство МГУ, 1949.
46. Синтез и технология мономеров. сборник научных трудов. М.: НИИТЭХИМ, 1987.
47. Huazhang, L. Opportunity of synthesis of ammonia under low pressure at use of catalysts of series A-301 / L. Huazhang, H. Zhangneg, L. Xiaonian // Huagong xuebao =J. Chem. Ind. and Eng. - 2001. - №12. - P. 1063-1067.
48. Charles G.E., Mason SJ Coalescence of liquid drops with flat liquid interfaces. Journ of Colloid Sci, 2014, № 15, p.237-267.
49. Agrelli, D. Chemical and Spectroscopic Characteristics of the Wood of Vitis vinifera Cv. Sangiovese Affected by Esca Disease / D. Agrelli, C. Amalfitano, P. Conté, L. Mugnai // Journal Agricultural and Food Chemistry. - 2015. №57. - P. 11469-11475.
50. Ogedengbe Olusola. The performance-potential of polyelectrolytes and high velocity gradients in the treatment of wastewaters // Effluent Water Treatment Journal. 2016. - 16.-№ 6. - С. 289.