

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Разработка технологии утилизации газообразных отходов
ректификации цеха БК-4 ООО «Тольяттикаучук»»

Студент

Р.Г. Абдуллаев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.В. Чариков

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

Тольятти 2020

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Абдуллаев Рамил Гошароглы

Тема работы: Разработка технологии утилизации газообразных отходов ректификации цеха БК-4 ООО «Тольяттикаучук»

Научный руководитель: Ю.В. Чариков

Цель бакалаврской работы – использование ценных компонентов смешанных газовых выбросов процесса ректификации производства изобутилена в качестве сырья для производства

Задачи бакалаврской работы:

-Провести анализ технологии ректификации изобутилена и способов использования газообразных отходов производства

-Проанализировать действующую систему ректификации изобутилена в производстве синтетического бутадиен-стирольного каучука на ООО «Тольяттикаучук»»

-Разработать технологические решения по ее оптимизации и совершенствованию.

Бакалаврская работа состоит из введения, трех частей, заключения, списка использованных источников.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, описывается цель, задачи, объект и предмет исследования. В первой части приведена характеристика производства синтетического бутадиен-стирольного каучука. Проведен анализ известных методов утилизации газообразных отходов производств и освещены особенности выбранного метода. Во второй части описана технология получения изобутилена высокой чистоты и технологическое решение по способу утилизации в третьей части приведены расчеты элементов оборудования. Работа включает список литературы из 45 источников. Общий объем работы, без приложений 58 страниц машинописного текста, в том числе таблиц 8, рисунков 8.

Содержание

Введение	3
1. Аналитическая часть	4
1.1 Общая характеристика производства	4
1.2 Характеристика получаемого изобутилена	5
1.3 Анализ способов утилизации газовых выбросов	6
1.4 Особенности процесса изомеризации бутана	10
1.5 Анализ технологий и катализаторов алкилирования	16
2. Технологическая часть	26
2.1 Описание технологического процесса и схемы	26
2.2 Получение азеотропа триметилкарбинола путем гидратации изобутилена	27
2.3 Дегидратация азеотропа ТМК в изобутилен, ректификация и азеотропная осушка изобутилена	35
3 Расчетная часть	40
3.1 Расчет реактора изомеризации	40
3.1.1 Расчет материального баланса реактора изомеризации	40
3.1.2 Энергетический баланс реактора изомеризации	42
3.1.3 Конструктивный расчет реактора изомеризации	43
3.2 Расчет реактора алкилирования	44
3.2.1 Расчет материального баланса реактора алкилирования	44
3.2.2 Энергетический баланс реактора алкилирования	47
3.3.3 Конструктивный расчет реактора алкилирования	48
Заключение	51
Список используемых источников	52

Введение

Технологии химической промышленности России в постсоветское время существенно деградировали и есть два пути их реанимации. Первый путь заключается в полной ликвидации отсталых технологий и закупке за рубежом новых. Данный путь дорогостоящий и игнорирующий Российскую науку. Но в то же время весьма распространён среди собственников промышленных предприятий. Вторым путем заключается в научном анализе создавшейся ситуации, включающей обследование технологий, их математическое описание и последующий поиск лимитирующих стадий и выдвижение идей их решений, способных реализовать задачи производительности, энергоресурсосбережения и экологичности рассматриваемых процессов.

В природе существуют замкнутые циклы переработки различных веществ (круговорот азота, углерода и т.д.). Фактически биосфера производит ряд технологических процессов в результате которых не остается отходов, то есть их ресурсоэффективность и энергоэффективность максимальна. Задачей создания промышленных циклов является приближение к этому идеальному уровню. То есть все сырье должно быть переработано в какие-либо продукты и вся выделяющаяся энергия должна быть использована. Но эта задача невыполнима в силу ряда термодинамических и технологических ограничений. Отсюда следует, что чем совершеннее промышленная технология, тем меньше материальных и энергетических выбросов поступает в биосферу. Тем самым уменьшается воздействие антропогенных факторов на естественные природные процессы. Промышленное производство в целом по миру производит более 20 млрд. тонн. выбросов в атмосферу, доля химической промышленности составляет более 15%. [1]

1. Аналитическая часть

1.1 Общая характеристика производства

Изобутилен является важным сырьевым компонентом для производства каучуков и высокооктановых топлив. Впервые он был получен Фарадеем в 1825 году в ходе экспериментов по разложению животных жиров. Процесс получения изобутилена путем дегидратации изобутилового и н-бутилового исследовался Вюрцем, Сандераном и Ипатьевым в конце 19 начале 20 веков. Также известен способ получения изобутилена из вторичного бутилхлорида. Весомый вклад в разработку процессов получения и переработки изобутилена сделан Бутлеровым. Им были изучены процесс дегидратации триметилкарбинола, процесс изомеризации и гидратации изобутилена. Основным источником изобутилена являются процессы крекинга нефти. В процессах крекинга помимо целевых фракций образуются легкие предельные и непредельные углеводороды. Из них при помощи ректификации выделяют фракцию C₄₊. В ее состав входят н-бутан, изобутан, н-бутилены, изобутилены и дивинил. Доля изобутилена колеблется в диапазоне 10-20%. Достаточно сложной технической задачей является выделение изобутилена в чистом виде. Применяются следующие способы:

1. Хемосорбция серной кислотой
2. Хемосорбция медными солями
3. Хемосорбция хлороводородом
4. Хемосорбция сероводородом
5. Ректификация
6. Абсорбция
7. Адсорбция
8. Экстракция

Изобутилен высокой чистоты используется в качестве сырья для производства бутилкаучуков, изоктана, изопрена, третбутиловых эфиров, макролеина и различных марок синтетических смол.

Производство изобутилена на ООО «Тольяттикаучук» реализовано на установке БК-4.

Технология производства включает следующие стадии:

- Каталитическое превращение изобутилена в триметилкарбинол.
- Выделение азеотропа триметилкарбинол–вода ректификацией водного раствора триметилкарбинола
- Отгонка «легких» углеводородов из азеотропа триметилкарбинол-вода
- Дегидратация азеотропа триметилкарбинола с получением изобутилена и воды
- Отмывка изобутилена водой
- Компримирование изобутилена
- Ректификация изобутилена от «тяжелых» углеводородов
- Ректификация возвратной изобутановой (бутиленовой) фракции от триметилкарбинола и димеров изобутилена
- Азеотропная осушка изобутилена
- Отмывка димеров изобутилена водой от триметилкарбинола
- Очистка технологической воды от примеси серной кислоты

Установка БК-4 введена в эксплуатацию в 1983 году. Проектная мощность составляет 42000 тонн в год. Фактически достигнута 46000 тонн. Генеральный проектировщик проекта – Гипрокаучук г. Москва. Технологическую часть проекта выполнил Ярославский Научно-исследовательский институт мономеров для синтетического каучука.

1.2 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» [1].

«Агрегатное состояние изобутилена при нормальных условиях – газообразное. Цвета не имеет, обладает неприятным резким запахом. Изобутилен сжижается при -7°C при атмосферном давлении. Плотность сжиженного изобутилена 594кг/м^3 . Изобутилен горюч, температура самовоспламенения 465°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» [2].

«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» [3].

1.3 Анализ способов утилизации газовых выбросов

Существует несколько способов обращения с газофазными отходами производственных циклов.

1. Конденсационный способ. Газовая смесь сжимается компрессором до сверхкритического давления, далее смесь охлаждается. Давления сжатия и температуры конденсации зависят от состава газовой смеси. В соответствии с этими параметрами и подбирается мощность и тип соответствующего оборудования. Низкокипящие вещества, содержащиеся в газовой смеси

переходят в жидкую фазу. Газо-жидкостная смесь направляется в сепаратор, где фазы разделяются. Несконденсировавшиеся газы направляются на иной цикл переработки. Жидкие компоненты используются в качестве сырья, топлива и т.д.

К преимуществам данного способа можно отнести отсутствие потребности в адсорбентах и абсорбентах и возможность перемещения сжатых газов на значительные расстояния. Недостатками являются высокие энергетические затраты, неблагоприятная зависимость доли конденсации компонентов от давления, критичность наличия кислорода в газовой смеси из-за рисков пожаровзрывоопасности, ограниченность области применения.

2. Адсорбционный способ. Газообразные отходы направляются в адсорбер, заполненный твердым поглотителем. Адсорбент имеет развитую внутреннюю поверхность, обычно это цеолиты, активированные угли, силикагели и т.п.. В зависимости от типа поглотителя и условий протекания процесса поверхность поглотителя насыщается компонентами газовой смеси поступающей на адсорбцию. Часть компонентов проходит через адсорбер беспрепятственно, они обычно не представляют ценности. Со временем поверхность адсорбента насыщается и дальнейшее поглощение становится невозможным. Для дальнейшей работы необходима регенерация адсорбента. Этот процесс ведется при повышенной температуре и пониженном давлении. Для обеспечения непрерывности процесса в технологической схеме участвуют два попеременно работающих адсорбера. В одном протекает процесс адсорбции, в другом десорбции или регенерации. Поток от регенерируемого адсорбента содержит большие концентрации адсорбированных веществ, подвергается иному виду переработки.

Преимуществами данного способа являются способность выделять целевые компоненты из малонасыщенных смесей, высокая степень очистки газовых смесей, высокая селективность. К недостаткам способа относятся сложность организации процесса, наличие дорогостоящей автоматики, необходимость периодической замены адсорбента в связи с его «старением»

с дальнейшей его утилизацией, критичность адсорбента к наличию некоторых веществ прочно связывающихся с поверхностью адсорбента, ограниченность метода, высокая стоимость.

3. Абсорбционный способ. Компоненты газовой смеси избирательно поглощаются жидким поглотителем(абсорбентом). В процессе участвуют два потока жидкость и газ. Происходит перенос вещества из газовой фазы в жидкую, и из жидкой в газовую. В первом случае процесс абсорбционный, во втором десорбционный. Процесс реализуется в колонных цилиндрических аппаратах или горизонтальных ротационных дисковых аппаратах. Массообмен происходит на контактных устройствах – тарелках или насадке. На скорость и производительность процесса оказывают влияние давление, температура, поверхность контакта фаз, время контакта, типа абсорбента и состава газовой смеси. К преимуществам способа относятся высокая производительность, селективность. К недостаткам относится высокая металлоемкость оборудования, высокие эксплуатационные издержки, ограниченность применения способа, проблемы, связанные с деструкцией и утилизацией абсорбентов.

4. Мембранные технологии. Газовая смесь предварительно компримируется и направляется на мембранный модуль. Сейчас в качестве мембран распространены полуволоконные с полимерной основой. Через мембрану проникают часть компонентов газовой смеси. Состав компонентов, проникающих через мембрану определяется их молекулярным строением и давлением процесса. К преимуществам данного метода можно отнести высокую селективность процесса и компактность оборудования. Недостатки мембранной технологии ограничивают ее широкое распространение. К ним относятся. Относительно низкий ресурс работы мембранных элементов, необходимость создания высокого давления перед мембраной, необходимость предварительной подготовки газовой смеси перед мембранным разделением

5. Короткоцикловая адсорбция. Способ основан на различии в скорости абсорбции компонентов газовых смесей. газовая смесь подается в адсорбер при повышенном давлении. Легкоадсорбируемые компоненты насыщают поверхность адсорбента. Трудно адсорбируемые или неадсорбируемые проходят через аппарат. Адсорбент насыщается отдельными компонентами газовой смеси до состояния равновесия. Регенерация происходит за счет сброса давления. То есть регенерация не связана с затратами тепловой энергии. Температура процесса сохраняется постоянной, меняется парциальное давление адсорбируемых компонентов. Отсутствие стадий нагрева и охлаждения адсорбента является одним из преимуществ метода. Также короткоцикловая адсорбция отличается незначительной продолжительностью циклов адсорбции-десорбции(обычно несколько минут). К основным преимуществам процесса можно отнести высокую селективность, быстрый пуск и остановка, широкий регулируемый диапазон производительности, низкие энергетические затраты, длительные сроки эксплуатации адсорбента, относительно низкая стоимость. Недостатками являются сложность организации и обслуживания оборудования, ограниченная область применения,

6. Химический способ. Газовые выбросы промышленных предприятий часто имеют многокомпонентный состав. При помощи тщательного анализа химических свойств компонентов возможно подобрать процесс, позволяющий провести химическое превращение нескольких компонентов газовой смеси с целью получения новых веществ. К преимуществам такого способа можно отнести высокую экономическую и экологическую эффективность. То есть помимо снижения негативного воздействия на атмосферу, возможно встроить в технологический процесс производства фактически новый производственный цикл со своими продуктами. К недостаткам способа относятся сложность проведения соответствующего анализа, неуниверсальность. В рамках данной работы будет рассмотрен именно этот способ.

1.4 Особенности процесса изомеризации бутана

После освоения нефтеперерабатывающей промышленностью процесса крекинга нефтяного сырья возникла необходимость переработки олефинов, не являющихся целевыми компонентами производства моторных топлив. Для этих целей был разработан процесс алкилирования. Сырьем процесса алкилирования являются олефины и алканы изостроения. Для получения последних был разработан процесс изомеризации. Катализатором процесса являлся безводный хлористый алюминий, температурный режим поддерживается на уровне 90-120°C.

Сейчас основным направлением процессов каталитической изомеризации является производство компонентов моторных топлив с высоким октановым числом, а также получения изопентана для процесса получения изопренового каучука.

В нефтяной промышленности процессы изомеризации нашли широкое применение благодаря возможности переработки низкооктановых летучих компонентов перегонки и рафинатов каталитического риформнига. Это является достаточно актуальной проблемой. Получаемые продукты обладают высокой детонационной стойкостью и испаряемостью, что обуславливает их высокую ценность, в качестве высокооктановых составляющих автотоплив.

Химические реакции процесса изомеризации алканов обратимы. Изменения объема реакционной смеси не происходит соответственно скорость реакции не зависит от давления системы. Процесс сопровождается выделением незначительного количества тепла (порядка 6кДж/моль). Термодинамическое равновесие системы определяется температурой процесса. Изомеры с более разветвленной структурой обладают более высокими октановыми числами. Образование изомеров более разветвленного

строения связано с пониженными температурами, а также зависит от количества атомов углерода в молекуле(таблица 1).

Таблица 1 - Равновесный состав бутанов

Название углеводорода	Состав, % мол				
	20°C	120°C	220°C	320°C	520°C
н-С4Н10	27	42	52	58	66
и-С4Н10	70	54	44	38	30

Механизм реакции, для всех катализаторов отличающихся дегидрирующей и кислотной активностями на примере н-пентана, выглядит следующим образом(рисунок1).

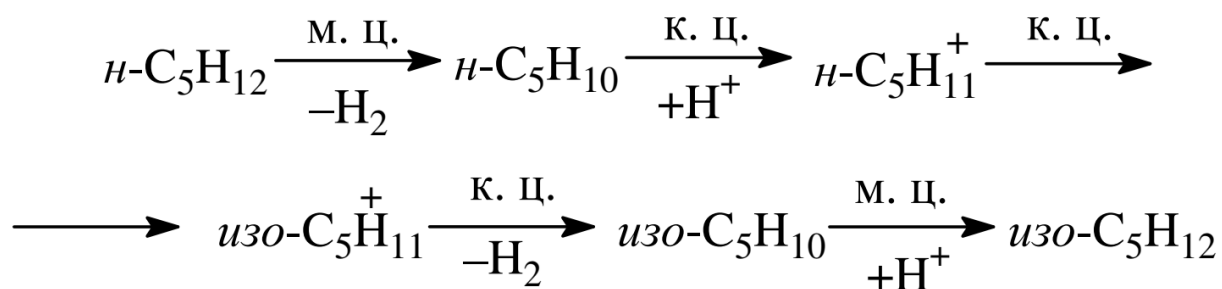


Рисунок 1 – Механизм изомеризации бутана

На металлических активных центрах катализатора происходит дегидрирование алкана нормального строения. Олефин преобразуется в карбений-ион на кислотном активном центре. Карбений-ион в свою очередь подвергается изомеризации. Изомеризованные карбений-ионы преобразуются в олефины путем возврата протона кислотному центру. Адсорбированные олефины гидрируются на металлических активных центрах катализатора.

Все активные центры катализаторов изомеризации склонны к дезактивации из-за отложения кокса. Для того чтобы исключить влияние этого негативного явления процесс ведут при повышенном давлении в присутствии водорода.

Существует три типа бифункциональных катализаторов изомеризации алканов нормального строения. Состав определяет свойства и область применения. Основой металлических активных центров выбирается платина или палладий. В качестве носителя используют оксид алюминия, модифицированный фтором, хлором или сульфат-ионами, цеолиты и алюмосиликаты в матрице оксида алюминия или циркония. Высокотемпературные катализаторы работают в температурном диапазоне 360-420°C. В их составе платина на носителе из фторированного оксида алюминия. Примером такого катализатора является катализатор ИП-62. Среднетемпературные катализаторы позволяют осуществить процесс изомеризации при температурах 230-380°C. Они представляют собой металл-цеолитные системы. в частности широко распространён катализатор ИЦК-2 содержащий до 1% Pt на цеолите CaY. Низкотемпературные катализаторы работают при температурах 100-200°C. Это алюмоплатиновые катализаторы промотированные фтором, хлором, сульфатированные. К ним относятся катализаторы НИП-66, НИП-74, ИПК-2С, НИП-3А. Катализаторы на основе хлорида алюминия в данный момент не применяются. В промышленности широко распространены высоко- и низкотемпературные типы катализаторов.

На процесс изомеризации влияют следующие факторы:

1. Температура. Повышение температуры увеличивает скорость реакции до определенного предела обусловленного термодинамическим равновесием. Дальнейшее повышение температуры ведет к ускорению обратной реакции и снижению выхода целевых продуктов.
2. Давление. Как говорилось выше давления не оказывает влияния на равновесие. Но вместе от него зависит скорость побочных и целевых реакций. Так повышенное давление системы способствует снижению конверсии процесса, но положительно влияет на селективность. Повышенное парциальное давление водорода благоприятно сказывается на сроке службы катализатора так как снижается скорость реакции коксообразования. Максимальное обоснованное давление процесса не должно превышать 4

МПа, так как дальнейшее повышение не приводит к каким-либо положительным эффектам, при этом приводит к росту энергозатрат.

3. Объемная скорость. Объемная скорость и температура оказывают противоположное влияние на степень превращения алканов в процессе изомеризации. Для сохранения постоянной степени превращения, при удвоении объемной скорости необходимо повысить температуру процесса на 10°C.

Рассмотрим основные технологические особенности современных установок изомеризации n-алканов. Установки изомеризации строятся по общепринятой схеме. Сырье поступает в блок подготовки, где доводится до условий течения реакции (нагревается, сжимается, очищается и т.д.). Далее подготовленное сырье поступает в реактор, где протекает непосредственно реакция изомеризации. Продукты реакции поступают в блок разделения. Свойства и состав катализатора, применяемого в процессе определяет технологическую схему процесса и ее аппаратное оформление.

Так для осуществления процесса на основе цеолитных катализаторов требуется поддержание температуры в диапазоне 230-380°C. Соответственно в технологическую схему включается огневой подогреватель. Также процесс должен идти при высоких давлениях и концентрациях водорода. Поэтому в схему включается циркуляционный компрессор. Для среднетемпературных цеолитных катализаторов характерна повышенная устойчивость к каталитическим ядам, что обуславливает отсутствие стадий предварительной очистки сырья. На рисунке 2 представлена типичная схема процесса изомеризации на цеолитных катализаторах

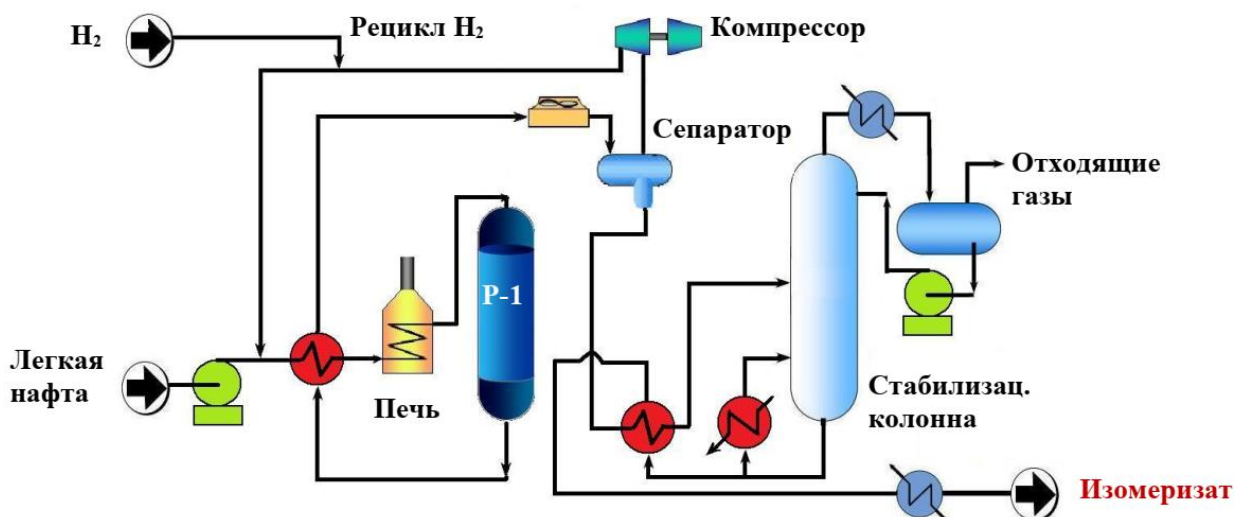


Рисунок 2 - Схема процесса изомеризации на цеолитных катализаторах

Для процессов, использующих платиновые катализаторы на промотированном хлором оксиде алюминия характерно использование осушенного и предварительно очищенного сырья, введение тетрахлорметана в сырьевой поток, а также наличие узла щелочной промывки продуктов реакции. Такой процесс отличается повышенным выходом и октановым числом продукта, сложностью поддержания оптимальных условий синтеза. Технологическая схема описанного процесса представлена на рисунке 3.

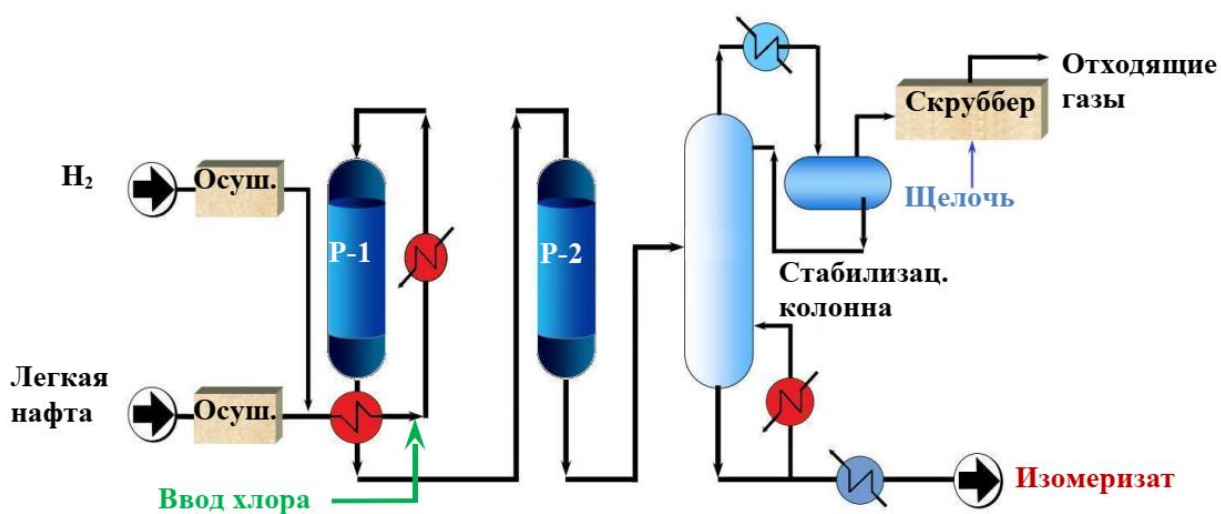


Рисунок 3 - Схема процесса изомеризации на хлорированных катализаторах

Наиболее перспективными, для осуществления процесса изомеризации n-алканов, являются катализаторы, содержащие в своем составе сульфатированные оксиды алюминия и циркония. Они сочетают положительные свойства средне- и низкотемпературных катализаторов, описанных выше. Недостатком процессов, использующих данный катализатор, является только потребность в циркуляционном компрессоре. Технологическая схема представлена на рисунке 4.

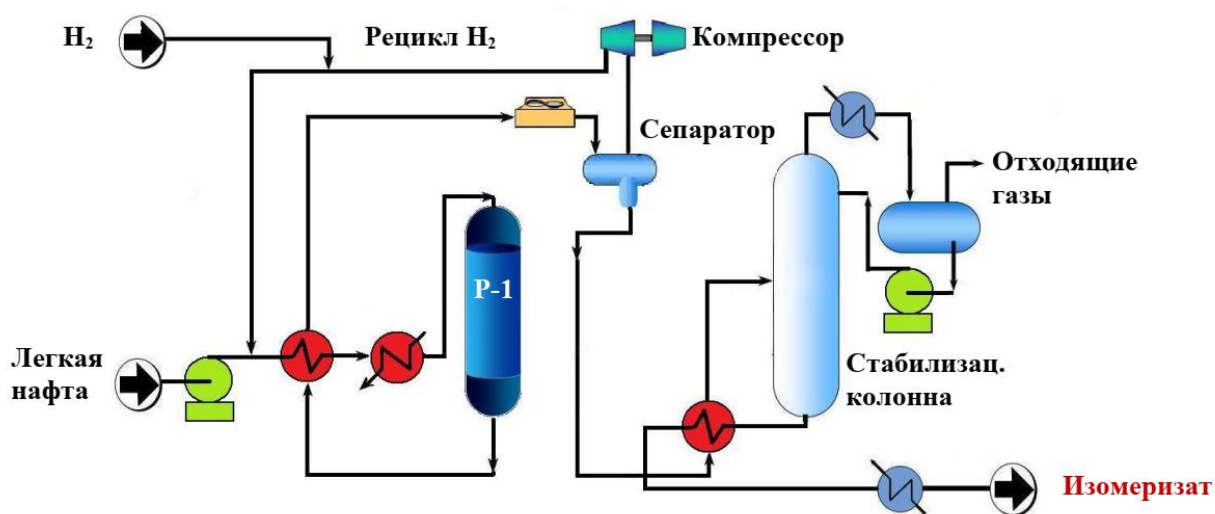


Рисунок 4 - Схема процесса изомеризации на катализаторах, содержащих сульфатированный оксид алюминия и циркония

Разработкой и внедрением катализаторов для осуществления процессов изомеризации предельных углеводородов занимаются крупные мировые компании UOP и Axens. В России наиболее перспективные разработки принадлежат компаниям «Олкат» и ОАО «ВНИИНефтехим». Отлажен промышленный выпуск катализаторов НИП-3А (низкотемпературный на основе промотированного оксида алюминия), ИПК-2С (низкотемпературный на основе сульфатированного оксида алюминия и оксида циркония), СИ-2/СИ-2Б (низкотемпературный на основе сульфатированного оксида циркония). Оптимальным с точки зрения производительности и чистоты продуктов относительно процесса изомеризации n-бутана является катализатор СИ-2Б.

1.5 Анализ технологий и катализаторов алкилирования

Алкилирование изоалканов олефинами – один из базовых процессов нефтепереработки. Он был промышленно внедрен академиком Ипатьевым и в свое время его освоение повлияло на ход Второй Мировой войны. С его помощью из легких фракций процессов крекинга и процессов перегонки возможно получать высокооктановые компоненты моторных топлив, а именно изооктаны разветвлённого строения. [2,5,8]

Реализация процесса алкилирования изобутана позволяет переработать малоценные фракции нефтепереработки тем самым повысить эффективность процесса в целом. Продукты реакции помимо высокого октанового числа обладают такими преимуществами как отсутствие ароматических углеводородов, сернистых соединений.

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 направление 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.

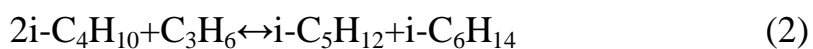
К числу побочных реакций можно отнести следующие:

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.

В процессе эксплуатации активность кислоты снижается. Причиной этому служат побочные реакции между алкенами, водой и кислотой. Соответственно концентрация кислоты снижается, она темнеет. Для того чтобы поддерживать каталитическую активность кислоты часть ее выводят из технологического цикла и заменяют свежей.

Реакция алкилирования сопровождается выделением теплоты. Учитывая то что для проведения процесса на жидких кислотных катализаторах характерны пониженные температуры, отвод тепла из зоны реакции и поддержание температуры в строго определённом интервале приобретает огромное значение. Так для сернокислотного процесса характерна температура в диапазоне 0-10°C. В технологическом процессе, основанном на использовании плавиковой кислоты оптимальные температуры находятся в интервале 25-30°C. Выход температуры за верхний предел оптимальных значений приводит к интенсивному окислению углеводородов и снижению концентрации кислоты, что в свою очередь снижает выход продуктов реакции. Пониженные температуры приводит к повышению вязкости кислоты и ведет к трудностям равномерного распределения реакционной массы в аппарате, также это приводит к увеличению затрат энергии на перемещение жидкой фазы насосами. Также

создается опасность замерзания реакционной массы. Необходимость поддержания достаточно низких температур процесса и обеспечения теплосъема требует организации холодильного цикла. С энергетической точки зрения применение плавиковой кислоты в качестве катализатора предпочтительнее серной, так как температуры процесса выше, ее поддержание в определенном диапазоне технологически проще. Это сглаживает влияние негативных факторов.

Определяющим обстоятельством для выбора давления процесса является агрегатное состояние реакционной массы. Она должна оставаться жидкой. Современные процессы эксплуатируются в диапазоне 0,3-1,2 МПа.

Основной побочной реакцией процесса алкилирования алканов олефинами является полимеризация алкенов. Полимеризация ускоряется тем же типом катализаторов. Для снижения скорости образования полиолефинов процесс алкилирования проводят с поддержанием избытка алканов изостроения, для этого осуществляется рециркуляция изоалканов. Так в случае использования изобутана его отношение к олефинам в циркуляционном потоке 6:1. Кроме исключения образования полиолефинов избыток изоалканов приводит к повышению октанового числа продуктов реакции и снижению прочих побочных продуктов (самоалкилирование, деструктивное алкилирование). При превышении оптимального значения избытка изоалканов не наблюдается каких-либо положительных эффектов, при этом требуются большие капитальные вложения на организацию процесса за счет увеличения размеров аппаратов. Также увеличиваются энергетические затраты на перемещение реакционной массы.

Важным условием обеспечения нормального хода технологического режима является интенсивное перемешивание реакционной массы с катализатором. Они взаимно нерастворимы и при этом обладают различной плотностью. В зависимости от типа используемого оборудования время пребывания реакционной массы в реакторе колеблется в пределах 5-20

минут. Также необходимо поддерживать соотношение катализатор:реакционная масса - 1:1.

Промышленно освоены два типа реакторов. Они отличаются принципиальным подходом к организации процесса отвода тепла процесса. В первом случае тепло реакции отводится через теплообменную поверхность кипящему хладагенту. Процесс кипения может быть осуществлен как в трубном, так и межтрубном пространстве. Во втором тепло реакции удаляется за счет частичного испарения реакционной массы.

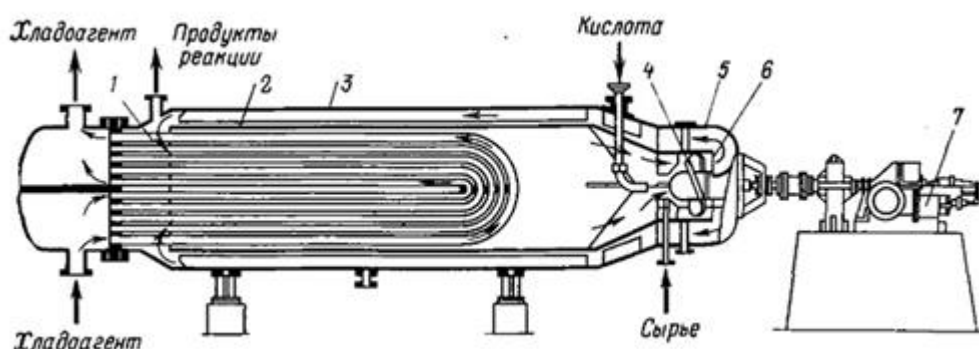


Рисунок 5 – Горизонтальный контактор.

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

В реакторах первого типа(рисунок 5) смонтированы теплообменные устройства в которых тепло реакции поглощается кипящим аммиаком или пропаном. Это вносит дополнительную опасность, так как данные хладагенты взрывоопасны.

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

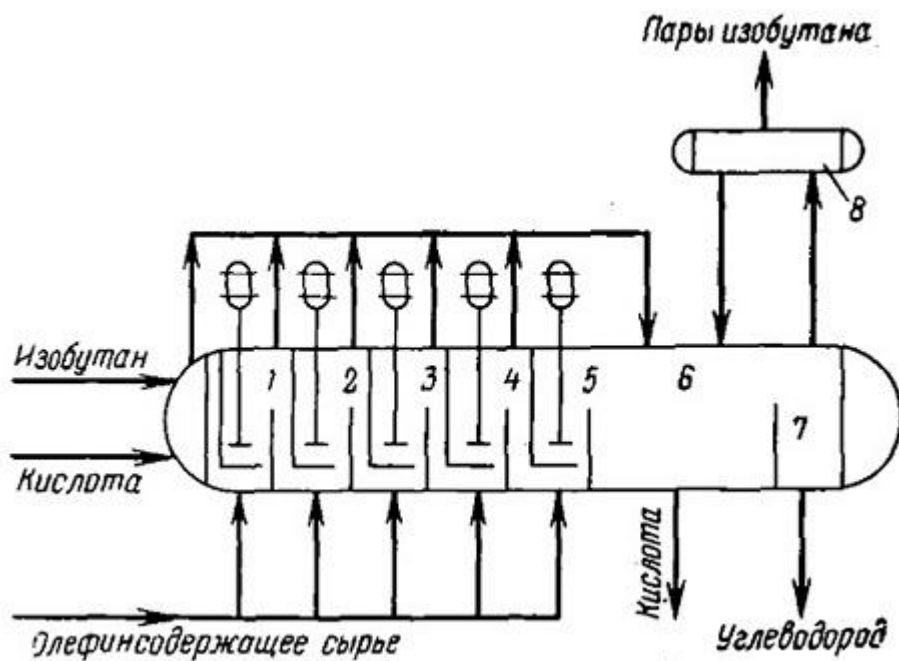


Рисунок 6 – Пятисекционный каскадный реактор:

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

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°C, избыточное давление 0,07 Мпа; отношение изобутан:олефины в зоне реакции 15 : 1 [22]. Расход кислоты при каскадном реакторе составляет 60—100 кг на 1 т алкилата. Октановое число целевого легкого алкилата 92—95. На зарубежных заводах широко распространены установки алкилирования с фтористоводородным катализатором. Фтористоводородная кислота по сравнению с серной более активна и благодаря высокой летучести (т. кип. 20 °С) легче регенерируется. Достоинством катализатора является также низкая плотность (около 1,0 г/см³ против 1,84 г/см³ для серной кислоты). Это облегчает образование эмульсии с углеводородной фазой в реакторе и позволяет даже отказаться от механического перемешивания. Несмотря на довольно сложную систему регенерации катализатора, схема алкилирования с фтористоводородным катализатором выгодно отличается от сернокислотной низким расходом кислоты, не превышающим 1 кг на 1 т алкилата. Недостатком процесса является высокая токсичность катализатора, что требует соблюдения самых строгих мер предосторожности при эксплуатации установок.[16-24]

Процесс алкилирования обладает рядом заметных преимуществ в качестве способа переработки бутанов и бутиленов. Алкилат получаемый в результате реакции – высокооктановый экологически чистый компонент моторных топлив. также 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.

Данные кислоты являются токсичными веществами что негативно сказывается на гигиене труда при обслуживании установок алкилирования, также использование кислотных катализаторов несет риски загрязнения окружающей природной среды. Помимо негативных экологических аспектов применения данные кислоты обладают высокой коррозионной активностью.

Соответственно все оборудование как емкостное, теплообменное так и динамическое должно быть выполнено из дорогостоящих материалов, с повышенными требованиями к герметичности уплотнений и разъемных соединений.

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 все еще не нашла однозначного решения. Вместе с тем получены различные образцы твердых катализаторов обладающих высокой стабильностью. Также разработаны технологии быстрой регенерации подобных катализаторов.

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 цеолитосновные катализаторы на основе сульфата алюминия с добавлением большой номенклатуры металлов. В их состав входит ванадий, ниобий германий, олово, алюминий, итрий, 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 50-150° С и давлении 3-10атм.[21, 22, 24]

Анализируя представленный материал можно сделать следующие выводы. Успехи в разработке каталитических комплексов для современных процессов нефтепереработки можно использовать и для других отраслей промышленности и связанных с ними процессов. Так наиболее совершенные катализаторы процессов изомеризации и алкилирования предлагается применить для переработки газов, содержащих смеси предельных и непредельных углеводородов фракции углеводородов C₃-C₄. В частности, подобный состав газов характерен для сбросных газов процессов ректификации в производстве изобутилена высокой чистоты, разработке технологии переработки которых и посвящена работа. Для процесса изомеризации бутана наиболее подходящий катализатор СИ-2Б, для процесса алкилирования подойдет цеолитосновый катализатор на основе сульфатированного оксида алюминия с добавлением палладия.

2. Технологическая часть

2.1 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» [21].

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» [21].

«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» [21].

«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» [21].

«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» [21].

2.1 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» [21].

«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» [21].

«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)» [21].

«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» [21].

«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» [21].

«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» [21].

«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» [21].

«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. Газовая фаза проходит через тарелку. Жидкая не поступает с нее вниз. Смесь находящаяся под тарелкой разделяется на слои. Водный и углеводородный. Оба слоя содержат триметилкарбинол» [21].

«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» [21].

«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» [21].

«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» [21].

«Углеводороды C_4 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» [21].

«Подогретая технологическая вода подается в верхнюю часть реактора Р-5/1. Для подачи используется насос Н-70. Нагрев технологической воды осуществляется фузельной 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 разделение в ректификационный аппарат КТ-15» [21].

«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» [21].

«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 поддерживается автоматически. Конденсат после испарителя Т-116 собирается в сборнике Е-116а» [21].

«Парообразные углеводороды выходят из верхней части колонны Кт-115 и направляются в конденсатор Т-119. Пары охлаждаются оборотной водой. Происходит частичная конденсация. Несконденсировавшиеся 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» [21].

«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 25x25 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 обратная вода. Расход фузельной воды поддерживается автоматически» [21].

«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» [21].

«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» [21].

«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 Т-28/І,ІІ насосом Н-37 и избыток циркуляционной воды с ТМК из куба промывной колонны Кт-38 насосом Н-39» [21].

«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» [21].

«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» [21].

«С верха колонны Кт-21 выходят пары азеотропа ТМК и фракции С₄, которые поступают в конденсатор Т-23, охлаждаемый оборотной 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» [21].

Триметилкарбиноловый азеотроп в качестве флегмы направляется из отстойника О-34 в верхнюю часть колонны Кт-21 при помощи насоса Н-41. Флегмовое число поддерживается постоянным при помощи регулятора позиции 8111. Некондиционный продукт возможно вывести из куба колонны

на всас насоса Н-20 насосом Н-25. Избыток триметилкарбинола возможно перекачать тем же насосом Н-25 из емкости Е-126 в емкости Е-65, Н-90/1,2, Е-93/1,2. возможна обратная перекачка азеотропа из указанных емкостей соответствующими насосами Н-66, Н-94 и Н-91. На линии нагнетания насоса Н-25 установлены клапаны регуляторов 8200 и 8201, которые поддерживают расход азеотропа триметилкарбинола на стадию дегидратации.

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

Триметилкарбиноловый азеотроп от насоса Н-25 подается в два параллельно работающих дегидрататора Р-28/1,2. В их верхней части находится катализаторная полка заполнена катализатором КУ-2-23-ФПП. На нем и происходит процесс дегидратации. Параллельная работа дегидрататоро предусмотрена для наращивания производительности по изобутилену. Дегидрататор представляет из себя вертикальный цилиндрический аппарат колонного типа. Верхняя часть колонны предназначена для проведения процесса разложения триметилкарбинола, заполнена катализатором и называется реакционной. Нижняя часть называется ректификационной. Она имеет 14 тарелок колпачкового типа и предназначена для полного извлечения триметилкарбинола из фузельной воды. Тепло процессу передается через испаритель Т-29. Теплоносителем является пар. Паровый конденсат от Т-29 направляется в сборник Е-29, далее в емкость Е-106

Из верхней части дегидрататора газовая фаза, содержащая пары триметилкарбинола, воды и изобутилена, направляется в конденсатор Т-30, где за счет охлаждения оборотной водой происходит частичная конденсация триметилкарбинола и воды. Смесь конденсата и паров направляется в сепаратор 0-31. Изобутилен отделяется от жидкости. Жидкость, состоящая из воды и триметилкарбинола, направляет в емкость Е-111. Далее при помощи насоса Н-112 поступает в верхнюю часть дегидрататора Р-28, где орошает катализатор. Имеется возможность подачи азеотропа триметилкарбинола в

качестве флегмы от насоса Н-25 в верхнюю часть дегидрататоров Р-28 для наращивания производительности.

Газообразный изобутилен полученный в сепараторе 0-31 подается в нижнюю часть колонны КТ-38, где происходит отмывка остаточного триметилкарбинола водой. Процесс отмывки происходит на 14 тарелках колпачкового типа, расположенных внутри аппарата. Верх колонны орошается предварительно охлажденной в холодильнике Т-70 фузельной водой. Охлаждение обеспечивается оборотной водой. При помощи насоса Н-39 обеспечивается циркуляция фузельной воды по колонне КТ-38. Существует возможность использования в качестве абсорбента для очистки изобутилена кубовой воды от КТ-48 и смеси воды и триметилкарбинола от аппаратов О-57, О-46 и Е-51.

Изобутилен, прошедший отмывку направляется в сепаратор О-212, где от него отделяется жидкая фаза. После этого он, через буферную емкость, подается на всас первой ступени компрессора, где происходит сжатие до давления 0,3 МПа. Давление на всасе компрессора поддерживается на уровне не более 0,05 МПа. В случае превышения давления газ подается на факел через емкость Е-213. Жидкая фаза из нижней части сепаратора О-212 и буферной емкости всаса сбрасывается в химически загрязненную канализацию. После сжатия газ охлаждается в промежуточном холодильнике оборотной водой. Охлажденный изобутилен направляется на вторую ступень компрессора. Сжатие происходит до давления 0,35-0,65 МПа. На нагнетании установлен кожухотрубный концевой холодильник, охлаждаемый оборотной водой. После концевого холодильника сжатый газ поступает в сепаратор 0-149, где происходит отделение масляной фазы. Унесенное масло периодически направляется в емкость Е-241. Емкость Е-241 предназначена для удаления из масла углеводородов, посредством нагрева паром или паровым конденсатом, через встроенный змеевик. Отработанное масло периодически отправляется на регенерацию. Конденсация сжатого изобутилена происходит в конденсаторе Т-45 или в Т-49, тепло конденсации

поглощается оборотной охлаждающей водой. Жидкий изобутилен направляется в трехфазный отстойник-сепаратор 0-46. Вода удаляется из отстойной зоны 0-46 в колонну Кт-38. Сжатый изобутилен может быть направлен также в конденсатор Т-49, в обход 0-46, Т-45 и насосы поз.47. В емкость 0-46 можно также подать некондиционный изобутилен из нижней части колонны Кт-53, изобутилен от отделения Д-1 и емкостей поз. Е-8/1,2,3. В сепаратор 0-46 также можно принимать привозной изобутилен от отделения И-1, емкостей Е-6 и Е-9/2, в исключительных случаях для обеспечения непрерывности подачи изобутилена-ректификата в отделение БК-5.

Для очистки изобутилена от димеров и триметилкарбинола в схему включена ректификационная колонна Кт-48. Тепло для осуществления процесса передается фузельной водой через испаритель Т-49/2 и паровым конденсатом через испаритель Т-49/1. Давление в колонне поддерживается на уровне не выше 0,65 МПа, подачей парового конденсата и фузельной воды. При завышении давления срабатывает блокировка и подача теплоносителей прекращается. Из верхней части колонны газообразный изобутилен направляется в конденсатор Т-50. Где за счет охлаждающей оборотной воды происходит его конденсация. Давление в колонне поддерживается расходом оборотной воды регулятором позиции 848. Сжиженный изобутилен поступает в отстойник-сепаратор Е-51. Часть изобутилена в виде флегмы возвращается в верхнюю часть колонны Кт-48 насосом Н-52, другая часть для отстаивания остаточной воды поступает в отстойник 0-57. Водная фаза отделяемая в отстойнике Е-51 направляется в колонну Кт-38. Работа отстойника регулируется двумя клапанами. Первый установлен на линии подачи воды в колонну Кт-38, второй на нагнетании насоса Н-52 перекачивающего сжиженный изобутилен в отстойник 0-57. Кубовый остаток колонны Кт-48 может направляться в колонну Кт-38, в отделение БК-3 путем перекачки насосами Н-48 или в емкость Е-1.

Ректифицированный изобутилен из отстойника-сепаратора 0-57 направляется в емкость Е-58 через боковой переливной штуцер. Водный слой направляется из нижней части в колонну Кт-38. Из емкости Е-58 ректифицированный изобутилен подается насосом Н-59 в колонный аппарат Кт-53, где происходит азеотропная осушка. Кт-53 – вертикальный колонный цилиндрический аппарат, оснащенный 39 тарелками колпачкового типа. Тепло для осуществления процесса через испаритель Т-54 поступает с паром давления 0,6 МПа. Газообразный изобутилен из верхней части колонны направляется в конденсатор Т-55, где сжижается. Конденсат состоящий из изобутилена и воды поступает в отстойник-сепаратор 0-57, где происходит разделение изобутилена и воды по параметру плотности. Давление в колонне Кт-53 поддерживается на уровне до 0,65 МПа, путем подачи пара в испаритель Т-54. При завышении давления срабатывает блокировка и подача пара прекращается. Целевым продуктом установки БК-4 является осушенный изобутилен-ректификат. Он откачивается из куба колонны Кт-53 при помощи насоса Н-60. Далее изобутилен охлаждается в теплообменнике Т-61 оборотной водой. Охлажденный осушенный изобутилен-ректификат поступает на установку БК-5 или в отделение Д-1а. Для обеспечения непрерывности работы производства предусмотрена возможность использования привозного изобутилена. Также существует возможно перекачки изобутилена на установку ИП-3-4. При получении изобутилена не надлежащего качества в колонне Кт-53 существует возможность вернуть его в емкость Е-1 или отстойник 0-46.

Итак, можно сделать вывод. Технологический процесс установки БК-4 сводится к осуществлению процессов гидратации изобутилена в триметилкарбинол, его последующей дегидратации для выделения изобутилена и многоступенчатой очистки полученного изобутилена от различных примесей, влияющих на его качество. Очистка осуществляются при помощи процессов абсорбции и ректификации. Для осуществления процесса ректификации используются колонны Кт-115, Кт-21, Кт-38 и т.д.

Для процессов ректификации характерно получение низкокипящего продукта в паровой фазе, выходящей из верхней части колонны. Далее полученные пары конденсируют. Жидкая фаза частично возвращается в колонну в виде флегмы, частично поступает на следующие технологические стадии или выводится из процесса. Пары конденсируются не полностью. Несжиженная часть дистиллята, после отделения капельной влаги направляется на факельную установку для сжигания. Сброс этих газов осуществляется постоянно. Эти газы содержат компоненты, которые могут быть использованы иным, более рациональным образом. Основную часть этих газов составляет бутаны и бутены. Смесь данного состава может служить сырьем для реакции алкилирования, после оптимизации состава. Дело в том, что в сбросных газах достаточно большую долю составляют бутаны нормального строения, изобутана достаточно мало. Решением этой проблемы может быть организация предварительного процесса изомеризации бутана. Оба процесса могут быть реализованы при схожих условиях. Продуктом такой технологии будут октаны разветвленного строения, являющиеся ценными высокооктановыми компонентами бензиновых моторных топлив. Октановое число порядка 95-100. [1-8,15]

3. Расчетная часть

3.1 Расчет реактора изомеризации

3.1.1 Расчет материального баланса реактора

Газовые выбросы установки получения изобутилена высокой чистоты предполагается использовать как сырье для процесса алкилирования. Но прежде их состав должен быть оптимизирован (повышено содержание изобутана) при помощи процесса изомеризации

Уравнение реакции изомеризации имеет следующий вид:



Процесс идет в присутствии водорода, для предотвращения дезактивации катализатора, в следствии образования кокса. Водород от смеси продуктов отделяется в соответствующем блоке и возвращается на всас компрессора.

Технологическая цепочка изомеризации будет организована следующим образом (рисунок 7).



Рисунок 7 – Технологическая схема блока изомеризации

Газы из E-46, E-51, E-118, E-1, E-98, P-5, направлявшиеся ранее в сборник E-103 будут смешиваться, и совместно поступать на всас компрессора и далее в подогреватель. Состав смешанного потока представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав смешанных сбросных газов

Наименование компонента	Состав, %масс.	Расход, кг/ч
C_3H_8	1,72	9,22
iC_4H_{10}	2,25	12,06
nC_4H_{10}	42,34	227,53
iC_4H_8	13,64	73,31
nC_4H_8	37,98	204,04
C_4H_6 (бутадиен)	0,82	4,41
H_2	1,25	6,69
Итого	100	537,28

В теплообменнике смесь нагревается до температуры 150°C. Температура поддерживается при помощи подачи пара в межтрубное пространство. Далее нагретая реакционная смесь подается в нижнюю часть реактора изомеризации. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат. Во внутреннем пространстве смонтирована полка, заполненная катализатором. В качестве катализатора платиносодержащий низкотемпературный катализатор на носителе, представляющем сульфатированную композиционную смесь оксидов циркония и алюминия. Он обеспечивает достаточно высокую конверсию порядка 60%. Процесс проходит в адиабатическом режиме. Изобутан изомеризуется в изобутилен. Прореагировавшая газовая смесь покидает реактор и поступает в охладитель и блок выделения водорода. Водород отделяется от смеси и возвращается в процесс. Прореагировавшие газы направляются в реактор алкилирования. Состав продуктов представлен в таблице 3

Таблица 3 – Состав газообразных продуктов

Наименование компонента	Состав, %масс.	Расход, кг/ч
C ₃ H ₈	1,72	9,22
iC ₄ H ₁₀	25,54	137,21
nC ₄ H ₁₀	19,06	102,39
iC ₄ H ₈	13,64	73,31
nC ₄ H ₈	37,97	204,04
C ₄ H ₆ (бутадиен)	0,82	4,41
H ₂	1,25	6,69
Итого	100	537,28

3.1.2 Энергетический баланс реактора

Реакция изомеризации протекает с незначительным выделением тепла порядка 6,2кДж/моль. Реактор работает в адиабатическом режиме, то есть все тепло реакции идет на повышение температуры реакционной массы. Данный тип реакторов отличается простотой конструкции, низким гидравлическим сопротивлением. Энергетический баланс реактора описывается уравнением

$$Q_{\text{ф.р.}} + Q_{\text{р-ии}} = Q_{\text{ф.п.}} \quad (7)$$

$$Q_{\text{ф.р.}} = G_p \cdot C_p \cdot T_p = 537,28 \cdot 1,325 \cdot 423 = 301132 \text{ кДж/ч} = 83,65 \text{ кВт}$$

$$Q_{\text{р-ии}} = G_{\text{C}_4\text{H}_{10}} / M_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot q_{\text{реакции}} \quad (8)$$

$$Q_{\text{р-ии}} = 125,14 / 58 \cdot 6200 = 3,72 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ф.п.}} = 301132 + 13377 = 314509 \text{ кДж/ч} = 87,37$$

Тепловые параметры потоков представлены в таблице 4

Таблица – 4 Энергетический баланс реактора

Приход, кВт		Расход, кВт	
Тепло реагентов, МДж/ч	83,65	Тепло продуктов, МДж/ч	87,37
Тепло реакции, МДж/ч	3,72		
Итого	87,37	Итого	87,37

Температура потока выходящего из реактора изомеризации:

$$T_{\Pi} = Q_{\text{ф.п.}} / (C_{\Pi} * G_{\Pi}) \quad (9)$$

$$T_{\Pi} = 314509 / (1,36 * 537,28) = 430\text{K} (157^{\circ}\text{C})$$

Температура меняется незначительно.

3.1.3 Конструктивный расчет реактора

Мольный расход газа на входе в реактор:

$$\nu = \sum_{i=1}^n G_i / M_i \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \nu &= 9,22 / 44 + 137,21 / 58 + 102,39 / 58 + 73,31 / 56 + 204 / 56 + 4,41 / 42 + 6,69 / 2 = \\ &= 12,74 \text{ кмоль} / \text{ч} \end{aligned}$$

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

$$V_{\text{КАТ}} = \varphi * V_{\text{сырья}} * \tau \quad (11)$$

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

Принимаем $\varphi = 1,5$

$V_{\text{сырья}}$ -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

$$V_{\text{сырья}}' = \nu * 22,4 \quad (12)$$

$$V_{\text{сырья}}' = 12,74 * 22,4 = 285,4 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

Реальный объемный расход газовой смеси на входе в реактор:

$$V_{\text{сырья}} = \frac{V_{\text{сырья}}' * T * p_0}{T_0 * p * x} \quad (13)$$

$$V_{\text{сырья}} = \frac{285,4 * 427}{273 * 15 * 0,4} = 74,41 \text{ м}^3 / \text{ч} \text{ или } 0,021 \text{ м}^3 / \text{с}$$

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

ε – порозность слоя катализатора.

$$\varepsilon = 1,2$$

$$\tau_{\phi} = 30 * 1,2 = 36$$

Принимая коэффициент запаса равным 1,5 получим:

$$V_{КАТ} = 1,5 * 0,021 * 36 = 1,134 м^3$$

Объем реактора можно определить из следующего соотношения:

$$V_{реактора} = \frac{V_{КАТ}}{\eta} \quad (14)$$

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

$$V_{реактора} = 1,134 / 0,9 = 1,26 м^3$$

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. Для реализации процесса был выбран платиносодержащий низкотемпературный катализатор на носителе, представляющем сульфатированную композиционную смесь оксидов циркония и алюминия. Средний диаметр зерен составляет 1,6мм. Для данного катализатора оптимальное значение скорости 0,1м/с. Тогда диаметр реактора

$$D = \sqrt{\frac{4 * V_{сырья}}{\pi * \omega}} \quad (15)$$

$$D = \sqrt{\frac{4 * 0,021}{3,14 * 0,1}} = 0,52 м$$

Примем стандартный диаметр 600мм

Высота слоя катализатора:

$$H = \frac{4 * V_{реактора}}{\pi * D^2} \quad (16)$$

$$H = \frac{4 * 1,26}{3,14 * 0,6^2} = 4,45 м$$

Примем $H=4,5 м$

3.2 Расчет реактора алкилирования

3.2.1 Расчет материального баланса реактора алкилирования

Газы, прошедшие реактор изомеризации могут быть использованы в качестве сырья для реактора алкилирования.

Уравнение реакции алкилирования имеет следующий вид:



Полученный алкилат может быть отделен от непрореагировавшего сырья путем охлаждения, конденсации и сепарации

Технологическая цепочка процесса алкилирования представлена на рисунке 8.

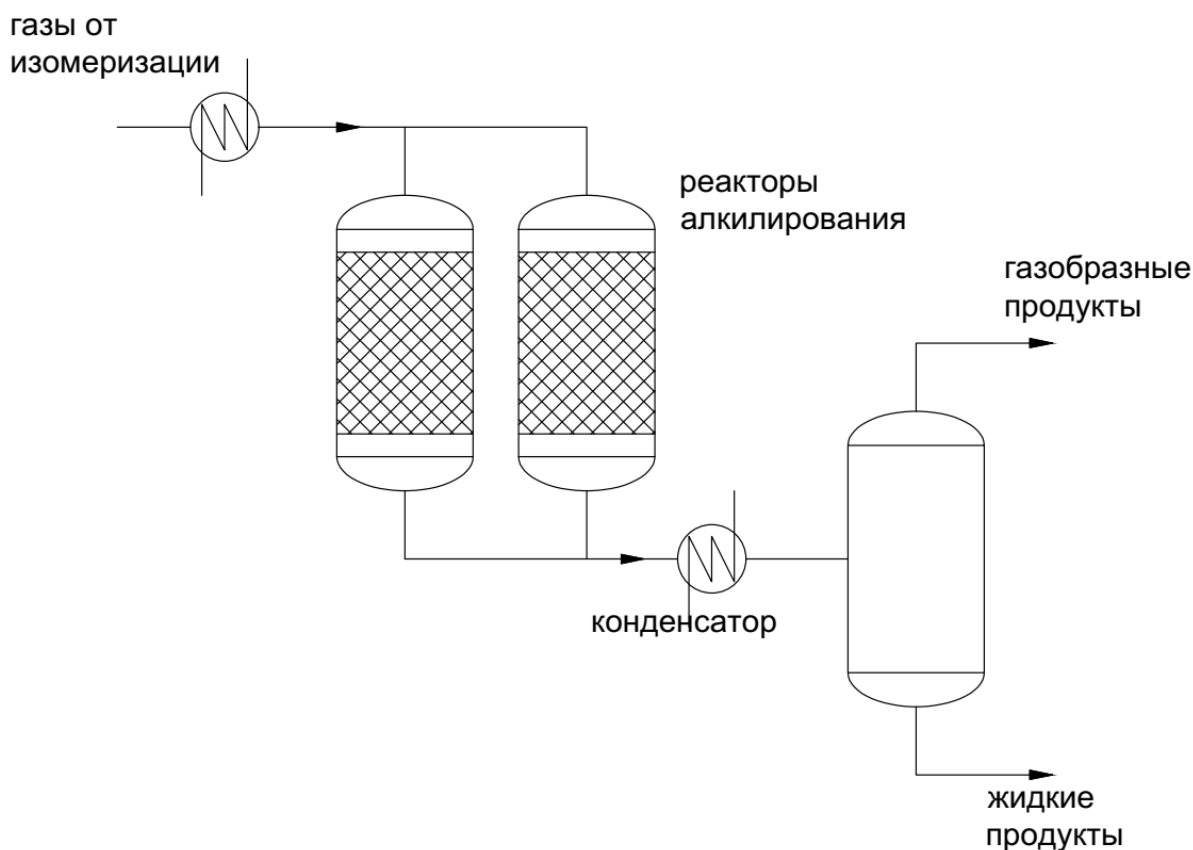


Рисунок 8 – Технологическая схема блока алкилирования

Газы выходящие из блока изомеризации направляются в реактор алкилирования. Смесь не содержит циркулирующего водорода. Твердые катализаторы алкилирования склонны к дезактивации. Но вместе с тем их активность может быть восстановлена за счет регенерации. Данное свойство катализаторов обуславливает необходимость наличия в схеме двух

параллельных реакторов алкилирования попеременно работающих и проходящих стадию регенерации.

Таблица 5 – Состав смешанных сбросных газов

Наименование компонента	Состав, %масс.	Расход, кг/ч
C_3H_8	1,72	9,11
iC_4H_{10}	25,54	135,5
nC_4H_{10}	19,06	101,12
iC_4H_8	13,65	72,4
nC_4H_8	37,98	201,5
C_4H_6 (бутадиен)	0,82	4,35
Итого	100	530,58

Температура входа в реактор поддерживается в пределах 50-100°C. Реакционная смесь подается в нижнюю часть реактора алкилирования. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат. Во внутреннем пространстве смонтирована полка, заполненная катализатором. В качестве катализатора используется оксид алюминия, модифицированный палладием. Он обеспечивает максимальную производительность при селективности свыше 80%. Процесс проходит в адиабатическом режиме. Изобутан алкилируется изобутиленом и образует изооктан. Прореагировавшая газовая смесь покидает реактор и поступает в конденсатор, где охлаждается оборотной водой. Далее парожидкостная смесь поступает в сепаратор. Для обеспечения непрерывности процесса в схеме должно быть два реактора. Непрореагировавшие газы отделяются от продукта реакции и направляются в существующую емкость E-103. Их состав приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Состав газообразных продуктов

Наименование компонента	Состав, %масс.	Расход, кг/ч
C ₃ H ₈	6,20	9,22
iC ₄ H ₁₀	16,77	24,94
nC ₄ H ₁₀	68,84	102,39
iC ₄ H ₈	1,38	2,05
nC ₄ H ₈	3,84	5,72
C ₄ H ₆ (бутадиен)	2,96	4,41
2,2,4-триметилпентан	0,08	0,12
2,3,3-триметилпентан	0,11	0,16
2,3,4-триметилпентан	2,03	3,02
Итого	100	

Жидкая фаза состоит из октанов различного строения. Состав представлен в таблице 7

Таблица 7 – Состав жидких продуктов

Наименование компонента	Состав, %масс.	Расход, кг/ч
2,2,4-триметилпентан	3,56	13,60
2,3,3-триметилпентан	4,87	18,58
2,3,4-триметилпентан	91,61	349,83
Итого	100	381,86

3.2.2 Энергетический баланс реактора алкилирования

Реакция алкилирования протекает с незначительным 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 реактора описывается уравнением

$$Q_{ф.р.} = G_p * C_p * T_p = 530,58 * 1,418 * 348 = 261822 \text{ кДж/ч} = 72,73 \text{ кВт}$$

$$Q_{р-ии} = G_{C_4H_8} / M_{C_4H_8} * q_{реакции} = 72,4 / 56 * 8500 = 10989 \text{ кДж/ч} = 3,05 \text{ кВт}$$

$$Q_{ф.п.} = 261822 + 10989 = 272811 \text{ кДж/ч} = 75,78 \text{ кВт}$$

Тепловые параметры потоков представлены в таблице 8

Таблица – 8 Энергетический баланс реактора

Приход, кВт		Расход, кВт	
Тепло реагентов, МДж/ч	72,73	Тепло продуктов, МДж/ч	75,78
Тепло реакции, МДж/ч	3,05		
Итого	75,78	Итого	75,78

Температура потока выходящего из реактора алкилирования:

$$T_{п} = Q_{ф.п.} / (C_{п} * G_{п}) = 272811 / (1,418 * 530,58) = 363 \text{ К} (90^{\circ}\text{C})$$

Рост температуры незначителен. Установка внутренних теплообменных устройств не требуется.

3.2.3 Конструктивный расчет реактора алкилирования

Мольный расход газа на входе в реактор:

$$\nu = 9,22 / 44 + 137,21 / 58 + 102,39 / 58 + 73,31 / 56 + 204 / 56 + 4,41 / 42 = 9,4 \text{ кмоль/ч}$$

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

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

Принимаем $\phi = 1,5$

$V_{сырья}$ -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

$$V_{сырья} / = 9,4 * 22,4 = 210,56 \text{ нм}^3 / \text{ч}$$

Реальный объемный расход газовой смеси на входе в реактор:

$$V_{сырья} = \frac{210,56 * 363}{273 * 15 * 0,4} = 46,61 \text{ м}^3 / \text{ч} \text{ или } 0,013 \text{ м}^3 / \text{с}$$

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

ε – порозность слоя катализатора.

$$\varepsilon = 1,2$$

$$\tau_{\phi} = 50 * 1,2 = 60$$

Принимая коэффициент запаса равным 1,5 получим:

$$V_{\text{КАТ}} = 1,5 * 0,013 * 60 = 1,17 \text{ м}^3$$

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

$$V_{\text{реактора}} = 1,17 / 0,9 = 1,3 \text{ м}^3$$

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. Для реализации процесса был выбран палладийсодержащий низкотемпературный катализатор на носителе, представляющем цеолит содержащий оксид алюминия. Средний диаметр зерен составляет 1,2мм. Для данного катализатора оптимальное значение скорости 0,1м/с. Тогда диаметр реактора:

$$D = \sqrt{\frac{4 * 0,013}{3,14 * 0,1}} = 0,42 \text{ м}$$

Примем стандартный диаметр 450мм

Высота слоя катализатора:

$$H = \frac{4 * 1,3}{3,14 * 0,45^2} = 8,17 \text{ м}$$

Принимаем $H = 8,2 \text{ м}$

Результаты расчетов показывают, что процесс переработки сбросных газов может быть реализован при помощи достаточно компактного оборудования. Незначительные тепловые эффекты реакций позволяют проводить процесс в достаточно простом оборудовании в адиабатическом режиме, без использования внутренних теплообменных устройств. Диаметр реактора изомеризации составляет 600мм, его высота 4,5м. Диаметр реактора алкилирования 450мм, а его высота 8,2м. При этом обеспечивается

достаточно высокая производительность по целевым октанам изостроения 381,86кг/ч. Вспомогательное оборудование является типовым. К недостаткам технологии можно отнести потребность в водороде для реализации процесса изомеризации, но это условие невозможно обойти или нивелировать в силу природы каталитических процессов данной технологии. Продукт получаемый в ходе реализации технологии алкилирования не уступает по качеству полученному по распространённой технологии, использующей в качестве катализаторов жидкие кислоты фтороводородную или серную. При этом очевидны преимущества твердоосновного катализатора как с экологической, так и с технологической точек зрения. Твердосновный катализатор обладает высокой стабильностью, селективностью, не содержит токсичных компонентов, не ускоряет побочных реакций.

Заключение

Чем сложнее технологическая цепочка, тем больший потенциал для совершенствования она имеет. Производство изобутилена – сложный технологический процесс, основанный на использовании широкого спектра химического оборудования различных типов, в котором протекает множество физико-химических процессов. Не все процессы протекают оптимально. Так процесс очистки изобутилена сопровождается образованием газовых выбросов, технология утилизации которых сводится к их сжиганию.

В рамках данной работы была разработана технология, позволяющая использовать сбросные газы производства изобутилена в качестве сырья для получения ценных компонентов моторного топлива – алкилата. Выбран метод переработки газообразных отходов. Проанализированы современные технологии и катализаторы процессов изомеризации и алкилирования. Выбраны твердоосновные катализаторы для процессов изомеризации и алкилирования. Они позволяют получить высококачественные продукты, без экологических рисков связанных с использованием жидкофазных катализаторов. Составлен материальный и энергетический балансы стадий изомеризации и алкилирования, выполнены конструктивные расчеты и подобраны основные размеры аппаратов.

Реализация данной технологии позволит получить до 3000 тонн в год высокооктановых компонентов автомобильных бензинов. Кроме того, путём использования газообразных отходов в качестве сырья решаются проблемы негативного воздействия на окружающую среду существующего производства, снижается объем сжигания углеводородов. Аппаратурное оформление, разрабатываемого процесса, компактно и высокопроизводительно.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бюллетень о текущих тенденциях Российской экономики Выпуск № 52, август 2019
2. Агибалова Н. Н. Технология и установки переработки нефти и газа : учебное пособие / Н. Н. Агибалова. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 308 с.: ил.
3. Кукурина О. С. Технология переработки углеводородного сырья : учебное пособие / О. С. Кукурина, А. А. Ляпков. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 168 с.: ил.
4. Общая нефтехимия: Учебное пособие. — 2е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 320 с.
5. Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник. — 3е изд., испр. и доп. — СПб.: Издательство «Лань», 2014. — 896 с.: ил.
6. Бурдакова Е. С., Петров В. В. - Каталитическая изомеризация нормальных алканов C5-C6 ионной жидкостью триэтиламин гидрохлорид - хлорид алюминия в присутствии сульфата кобальта. Вестник Кузбасского государственного технического университета - 2017г. №1
7. Кузнецов , Кузнецова , Казбанова - Каталитическая изомеризация алканов на анионмодифицированных формах диоксида циркония. Химия в интересах устойчивого развития - 2010г. №3
8. Weyerhausen, B., Lehmann K. Industrial application of ionic liquids as performance additives // Green. Chem. – 2005. – № 7. – P. 15. [in English].
9. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E. Ionic liquids: application in catalysis // Catal. Today. 2002. V. 74. P. 157-164. [in English]
10. Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquids: application in catalysis // J. Mol. Catal. 2002. V. 182. P. 419-430. [in English]

11. Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н., Яку-бенюк А.А., Новиков А.А. Переработка нефтяных остатков в условиях механохимического воздействия // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 34–37.2.
12. Колесников И.М., Фролов В.И., Борзаев Х.Х. Глотов А.П., Кардашев С.В. Математическое моделирование каталитического крекинга нефтешлама, подвергнутого электромагнитной активации // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 6. С. 16–20.4.
13. Zhang, J., Huang C., Chen B. Isobutane/2-butene alkylation catalyzed by chloroaluminate ionic liquids in the presence of aromatic additives // Journal of Catalysis. 2007. V. 38. P. 261-268. [in English].
14. Zhang, J., Huang C., Chen B. Alkylation of isobutane and butane using chloroaluminate imidazolium ionic liquid as catalyst: Effect of organosulfur compound additive // Korean J. Chem. Eng. 2008. V. 25. P. 982-986. [in English].
15. Olivier H. Homogenous and two-phase dimerization of olefins catalyzed by tungsten complexes. // J. Mol. Catal. 1999. V. 148. P. 43-48. [in English]
16. Завалинская И.С., Чиж Д.В., Ясьян Ю.П. Изменение свойств нефтяных фракций при лазерном воздействии // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 1. С. 9–11.3.
17. 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;
18. Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А.П., Романова Н.В. Технология нефтехимического синтеза: Лабораторный практикум. -Казань: КХТИ, 2006. -92 с.
19. 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.
- 20.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.
- 21.Постоянный технологический регламент производства изобутилена высокой чистоты ТР-БК-4-35-14
- 22.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.
- 23.Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола на сульфокатионите Д001/Р.А. Ахмедьянова, К.Е. Буркин, А.Г. Лиакумович//Сб. материалов всерос. Научн. школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». -Казань, 2010. -С. 47.
- 24.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
- 25.Звягинцев А.А., Прохорова Е.В. Влияние качества автомобильного бензина на экологию // Современные автомобильные материалы и технологии. М.-Курск, 2016. С. 122-127.
- 26.Шириязданов Р.Р. Исследование закономерностей получения и применения цеолитсодержащих катализаторов алкилирования изобутана олефинами: дис. ... канд. техн. наук. Уфа: УГНТУ, 2011. 145 с. 3. Щербакова Ю.А., Линов А.И., Короленко М.В., Ивашкина Е.Н. Этапы математического моделирования процесса алкилирования изобутана олефинами // Секция

- 27.Современные технологии подготовки освоения и переработки минерального и углеводородного сырья. Подсекция 2. Моделирование процессов переработки углеводородного сырья. Томск, 2013. С. 159-160.
- 28.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.
- 29.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.
- 30.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.
- 31.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
- 32.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.

33. 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.
34. Постоянный технологический регламент производства изобутилена высокой чистоты ТР-БК-4-35-14
35. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров/Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. -М: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. -696 с.
36. 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;
37. Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А.П., Романова Н.В. Технология нефтехимического синтеза: Лабораторный практикум. -Казань: КХТИ, 2006. -92 с.
38. 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.
39. 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.
40. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола на сульфокатионите Д001/Р.А.
41. 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.
42. 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
- 43.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.
- 44.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
- 45.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.