

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

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

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль)/специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация технологии получения пропан-бутановой смеси с
позиции ресурсосбережения на примере ООО «Тольяттикаучук»

Студент

О.В. Тиханова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Старший преподаватель, Ю.Н. Шевченко

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

Тольятти 2020

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнил: Тиханова О.В.

Тема работы: Оптимизация технологии получения пропан-бутановой смеси с позиции ресурсосбережения на примере ООО «Тольяттикаучук».

Научный руководитель: Шевченко Ю.Н.

Цель дипломной работы - снижение потерь при производстве изобутан-изобутиленовой фракции на примере ООО «Тольяттикаучук».

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

1. провести анализ работы существующего производства изобутан-изобутиленовой фракции на предприятии ООО «Тольяттикаучук».
2. провести анализ побочных продуктов, образовавшихся в процессе выделения изобутан-изобутиленовой фракции;
3. разработать экономически обоснованное технологическое решение для снижения потерь при производстве изобутан-изобутиленовой фракции.

Краткие выводы по бакалаврской работе: был проведен анализ существующего производства изобутан-изобутиленовой фракции предприятия ООО «Тольяттикаучук» и разработано технологическое решение по повышению эффективности производства и получению дополнительной товарной продукции.

Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка литературы.

Содержание

Введение.....	5
1 Анализ существующего производства выделения изобутан-изобутиленовой фракции	10
1.1 Дегидрирование изобутана	10
1.2 Описание технологического процесса выделения изобутан-изобутиленовой фракции	13
1.3 Описание существующей технологии получения холода	17
1.4 Характеристика производимой продукции	18
1.5 Недостатки существующего производства	19
1.6 Расчет материального баланса существующего производства изобутан-изобутиленовой фракции	20
2 Анализ побочных продуктов, образовавшихся в процессе выделения изобутан-изобутиленовой фракции.....	22
2.1 Определение углеводородного состава несконденсированной углеводородной фракции методом газовой хроматографии.....	22
2.2 Массовые доли компонентов, определяемых в несконденсированной углеводородной фракции.	31
2.3 Сравнительный анализ массовой доли компонентов несконденсированной углеводородной фракции с основными сжиженными углеводородными смесями.....	32
3 Предлагаемое техническое решение для снижения потерь при производстве изобутан-изобутиленовой фракции.....	35
3.1 Применение и физико-химические свойства пропан-бутановой смеси	35
3.2 Материальный баланс получения СПБТ	37
3.2.1 Исходные данные	37

3.2.2 Расчет материального баланса.....	37
3.2.3 Материальный баланс на 1 тонну изобутилена, после внедрения предложенного технического решения.....	43
3.3 Эффект от реализации технологического решения.....	44
Заключение	47
Список используемой литературы	49
Приложение А Материальный баланс существующего производства	52
Приложение Б Материальный баланс после внедрения предложенного технического решения.....	53

Введение

В настоящее время в России одной из наиболее актуальных задач для предприятий является применение наилучших доступных технологий для переработки, утилизации и обезвреживания отходов. Нефтехимические заводы должны разделять смеси углеводородов в больших масштабах для производства топлива и химикатов [21].

В результате наращивания мощностей нефтехимических предприятий на производствах изобутан-изобутиленовой фракции методом дегидрирования изобутана, существующие холодильные установки не справляются с охлаждением углеводородной фракции поступающей с блоков дегидрирования, большое количество тяжелых углеводородов создает дополнительную нагрузку на компрессорные установки и не успевает сконденсироваться. В результате ценные продукты попадают в топливную сеть предприятий и поступают на сжигание в виде топливного газа.

Сжиженный газ тяжелее воздуха в газообразной форме и легче воды в жидком виде. Принимая во внимание его воздействие на здоровье человека, сжиженный нефтяной газ не токсичен, однако он не пригоден для дыхания и обладает незначительной токсичностью [24].

Изобутан-изобутиленовая фракция – это продукт, который является посредником при производстве изобутилена. Изобутилен является важным промежуточным продуктом для синтетического каучука, пластмассы и различных химических и нефтехимических продуктов, таких как метил-трет-бутиловый эфир, алкилатный бензин и бутилкаучук [20].

Изобутилен применяется как промежуточный продукт при производстве МТБЭ, бутилкаучука, изопренового каучука, полиизобутилена, изопрена, триизобутилалюминия, а также применяется в процессах алкилирования углеводородов [2].

В России получение изобутилена методом дегидрирования изобутан-изобутиленовой фракции осуществляется на двух предприятиях

ООО «Тольяттикаучук» проектная мощность 100 тыс. тонн в год, на 2020 год достигнута производительность в 140 тыс. тонн в год и ООО «СИБУР Тобольск» проектная мощность 120 тыс. тонн.

Учитывая постоянное увеличение производственных мощностей конечных продуктов, таких как синтетические каучуки и МТБЭ в ближайшее время будет продолжаться модернизация производств изобутан-изобутиленовой фракции методом дегидрирования изобутана. Нагрузка на холодильные установки в таком случае продолжит увеличиваться, а их модернизация не всегда является экономически целесообразной для предприятия. Закупка дополнительного теплообменного и компрессорного оборудования требует серьезных капитальных затрат, а также операционных постоянных затрат на их содержание. Следовательно, в случае увеличения производственных мощностей производств изобутан-изобутиленовой фракции методом дегидрирования изобутана, количество тяжелых углеводородов, поступающих в топливную сеть увеличится в разы, что приведет к повышенной антропогенной нагрузке на окружающую среду за счет выбросов в атмосферу большего количества несгоревших углеводородов и углекислого газа. Предприятия производящие изобутилен-изобутиленовую фракцию методом дегидрирования изобутана помимо потерь ценного продукта, будут нести дополнительные энергопотери, в следствии увеличения нагрузок на компрессорное оборудование.

Актуальность темы исследования составляют следующие параметры:

1. Динамикой роста образования отдувок производства изобутан-изобутиленовой фракции на предприятии ООО «Тольяттикаучук», в следствии увеличения нагрузок на реакторные блоки дегидрирования изобутана, существующие холодильные установки не справляются с охлаждением контактного газа, поступающего с реакторных блоков. В результате тяжелые углеводороды не успевают сконденсироваться и попадают в топливную сеть предприятия вместе с отдувками производства. По данным АСУТП с производства изобутан-изобутиленовой

ООО «Тольяттикаучук» на 2019 год в топливную сеть предприятия попало более 14 тыс. тонн отдувок. Сжигание отдувок в качестве топлива, оказывает дополнительную антропогенную нагрузку на окружающую среду за счет увеличения количества выбросов с оборудования потребляющего топливный газ, за счет большого количества тяжелых углеводородов в топливном газе так же увеличивается концентрация углеводородов в выбросах в виде несгоревших углеводородов.

2. Необходимостью повышения энергоэффективности предприятия и снижения уровня воздействия на окружающую среду. На предприятии ООО «Тольяттикаучук» внедрена интегрированная система менеджмента, включающая в себя стандарты ISO 9001 – система менеджмента качества, OHSAS 18001/ ISO 45001 - Системы менеджмента охраны здоровья и безопасности труда, ISO 14001 – система экологического менеджмента, ISO 50001 - Система энергетического менеджмента. Сертифицируясь по стандартам ISO 14001 и ISO 50001, предприятие в том числе берет на себя обязательства по систематическому снижению количества выбросов и энергоресурсов на единицу производимой продукции, которые на ООО «Тольяттикаучук» учитываются в таких показателях к индексу воздействия на окружающую среду и индекс энергоемкости. В случае использования части отдувок производства, увеличивается выпуск готовой продукции что влияет на каждый из описанных индексов, и снижается количество выбросов за счет снижения количества отдувок содержащих тяжелые углеводороды.

3. Получением дополнительной прибыли за счет переработки части отдувок производства изобутан-изобутиленовой фракции в товарную продукцию в виде СПБТ.

4. Снижением количества подаваемого абсорбента и повышение энергоэффективности за счет снижения нагрузок на компрессоры. Параллельная схема работы теплообменников Т-414/1-3, недостаточное количество холода оборотной воды повышает нагрузку на блок абсорбции-

десорбции установки БК-3. Из-за высокого содержания фракции С4 во входящем газе абсорбера КТ-418 увеличивается проскок фракции С4 в неабсорбированным газом с 2,6 % масс. до 5,1 % масс., при максимальном расходе абсорбента. Высокая насыщенность абсорбента по кубу КТ-418 не позволяет, сконденсировать в теплообменниках Т-422 и Т-422а большую часть углеводородов и весь газ, подается во всасывающий трубопровод компрессора 414/1-3, который перегружен из-за высокой температуры контактного газа.

5. Необходимостью снижения потерь предприятия за счет снижения количества регламентных чисток, отказов оборудования и простоев использующего отдувки производства в качестве топливного газа. Отдувки содержат большое количество тяжелых углеводородов, которые негативно влияют на работу контрольно-измерительных приборов, системы противоаварийной защиты, приборы, влияющие на автоматическую систему управления производственным процессом, а также приводят к частому выходу из строя топливных горелок, используемых в технологических и энергетических печах, и пароперегревающих котлах производств ООО «Тольяттикаучук».

6. Снижением количества потерь целевого продукта экономически обоснованным способом. В следствии постоянного увеличения нагрузок на реакторные блоки дегидрирования изобутана, существующие холодильные установки не справляются с достаточным охлаждением контактного газа.

В результате происходят потери целевого продукта в виде несконденсированных тяжелых углеводородов, попадающих в топливную сеть предприятия вместе с отдувками производства. В связи с чем количество отдувок производства содержащих тяжелые углеводороды систематически увеличивается.

7. Потребностью использования наилучших доступных технологий, способствующих снижению количества и переработки отходов. В настоящее время Правительство Российской Федерации определило приоритетное

направление стратегического развития России: необходимость использования наилучших доступных технологий, способствующих снижению накопления отходов, являющимся с 2018 года обязательным для всех предприятий.

Проблемой данного исследования является ежегодное повышение антропогенной нагрузки на окружающую среду по причине роста появления отдувок производства с большим содержанием тяжелых углеводородов, и их использованием в качестве топливного газа в технологических процессах предприятия.

Цель дипломной работы - снижение потерь при производстве изобутан-изобутиленовой фракции на примере ООО «Тольяттикаучук».

Задачи исследования:

1. провести анализ работы существующего производства изобутан-изобутиленовой фракции на предприятии ООО «Тольяттикаучук».
2. провести анализ побочных продуктов, образовавшихся в процессе выделения изобутан-изобутиленовой фракции;
3. разработать экономически обоснованное технологическое решение для снижения потерь при производстве изобутан-изобутиленовой фракции.

Объект исследования: ООО «Тольяттикаучук».

Предмет исследования: производство изобутан-изобутиленовой фракции.

В бакалаврской работе применяются такие методы исследования как:

- 1) аналитический (анализ литературы по теме исследования, патентный поиск);
- 2) наблюдение и обобщение эмпирического материала (изучение методов конденсации, компримирования и использования отдувок производств, мониторинг и статистические исследования количества и качества их образования).

Бакалаврская работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка литературы.

1 Анализ существующего производства выделения изобутан-изобутиленовой фракции

1.1 Дегидрирование изобутана

Для осуществления процесса дегидрирования изобутана необходимо выполнение следующих условий: Температура должна быть в интервале от 530°С до 600°С, давление не должно превышать 0,65 кгс/см², в наиболее горячих слоях алюмохромкалиевого катализатора ИМ-2201М/ИМ-2201 [3].

Изобутановая фракция (сырец и возврат) поступают в цех БК-2 отдельными потоками из отделения Д-1а. После того как потоки смешиваются изобутановая фракция (шихта) следует в сепаратор О-2.

Следующим этапом происходит перенаправление шихты в испарители Т-3/І,ІІ. В межтрубное пространство подается водяной пар, и шихта испаряется. Затем углеводородные пары направляются в закалочные змеевики реактора. В этих змеевиках они нагреваются до 200-300°С и предотвращают крекинг целевого продукта за счет охлаждения контактного газа, который выходит из «кипящего» слоя реактора.

Следующим этапом идет направление паров углеводородов в трубчатую печь Пч-4/І-ІІ. В данной печи пары могут достигнуть температуры от 450°С до 570°С за счет дымовых газов. Эти газы в свою очередь образуются за счет сгорания абгаза. Перед подачей в печь данный природный газ проходит через сепаратор О-87 и подогреватель Т-102, в этот момент происходит отделение влаги.

Затем прямо в трубную часть испарителя Т-101 из цеха Д-1 поступает жидкая бутан-бутиленовая фракция. А в межтрубное пространство этого же испарителя из цехового коллектора подается водяной пар. Делается это для того, чтобы испарить бутан-бутиленовую фракцию [3].

Из испарителя паровой конденсат перемещается в емкость Е-23. Вместе с парами абгаза пары бутан-бутиленовой фракции из испарителя

поступают в сепаратор О-87. В сепараторе происходит отделение жидкости. Теперь эти пары поступают в трубное пространство подогревателя Т-102. Водяной пар подается в межтрубное пространство подогревателя и за счет этого бутан-бутиленовая фракция и природный газ дополнительно перегреваются.

Также необходимо заметить, что в процессе работы испарителя могут накапливаться тяжелые углеводороды и вода. Это можно наблюдать, если снижается давление бутан-бутиленовой фракции и увеличивается расход пара в испарителе.

Дымовой газ, который образовался при сгорании природного газа, абгаза или бутан-бутиленовая фракция, омывает радиантный и конвекционный змеевики печи Пч-4. Он нагревает пары изобутана, которые проходят по змеевикам, и выбрасывается в атмосферу.

В радиантную часть печи подается пар для продувки внутреннего пространства печи перед ее розжигом. В линию сырья подается ингаз для продувки змеевиков печи перед пуском [3].

К каждой горелке печей Пч-4 для утилизации вредных выбросов в атмосферу и охраны окружающей среды подводится отработанный воздух от сушилок цеха БК-6. Загрязненный воздух поступает в ресивер А-752, там он отделяется от капель воды и подается к горелкам вентилятором № 753. Из ресивера вода периодически сливается в ХЗК.

Также в цехе есть два реакторных блока, но работает только один из них.

В реакторе Р5 пары изобутана поднимаются навстречу текущему вниз по решеткам катализатору, который находится в стадии предсжиженного состояния. Во время контакта с катализатором происходит дегидрирование изобутана. Когда происходит процесс дегидрирования он сопровождается поглощением тепла. Это тепло подводится с сырьевым паром из печки вместе с катализатором, поступающего из регенератора Р14.

После того как контактный газ проходит двухступенчатые циклоны, которые расположены сверху реактора, он очищается от катализаторной пыли, увлекаемой контактным газом. Затем этот газ проходит в трубную часть котла-утилизатора Т7, там он охлаждается, что происходит благодаря испарению конденсата, который подается в место между трубами котла-утилизатора [3].

В тот момент, когда контактный газ поступает через Т7 мелкая пыль катализатора остается на стенках труб, что понижает тепловую передачу и приводит к повышенной температуре газа. Для того, чтобы очистить трубки котла от пыли катализатора подается горячий катализатор в поток контактного газа в головку Т7.

Из Т7 контактный газ проходит в скруббер С8, который орошается водой, по причине того, что необходима очистка от пыли катализатора и для последующего охлаждения до определенной температуры. Далее газ проходит в цех БК-3.

Конденсат (вода), которая подается в котел - утилизатор из емкости Е23 насосной установкой Н22 с использованием паросборника № 80. Поскольку тепло газа утилизируется, образуется вторичный пар, который имеет давление $12 \text{ кгс} / \text{см}^2$. Вторичный пар используется для технологических целей.

Температура середины кипящего слоя (не более 600°C). Процесс дегидрирования происходит при: основной и побочных реакциях. Побочной реакцией является, например, разложение изобутилена до углерода. Кокс, который оседает на конструкции катализатора, приводит к понижению его активности. Чтобы не достичь данного эффекта производят регенерацию [8].

Перенос катализатора из реактора в регенератор проводится путем использования разности давления и за счет подачи инертного газа и воздушной смеси в разные точки линии перетоков.

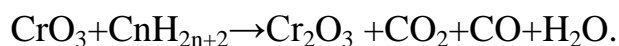
В регенераторе протекают процессы восстановления активности катализатора. Данные процессы представляют из себя следующие стадии:

1. выжигание углерода;
2. окисление катализатора;
3. восстановительный процесс катализатора.

Выжигание углерода, окислительный процесс трехвалентного хрома, который содержится в катализаторе, до шестивалентного, поддержание катализатора в «горячем» состоянии, дальнейшее горение топливных ресурсов проводится благодаря воздуху, который подается от воздушного нагнетателя Вн15 под распределительную решетку регенератора.

Поскольку тепла при сгорании углерода не хватает для того, чтобы стабилизировать температуру катализатора, производят подачу природного газа. Его сжигание происходит с использованием трех газовых и трех комбинированных форсунок, которые смонтированы в нижней области регенератора над распределительной решеткой.

Катализаторы поступают в восстановительный стакан регенератора. Благодаря применению природного газа (восстановителя катализатора) проводится переход шестивалентного хрома в трехвалентный:



1.2 Описание технологического процесса выделения изобутан-изобутиленовой фракции

Контактный газ цеха БК-2 с давлением не выше 0,4 кгс/см² и температурой не выше 50°С, представляющий собой смесь продуктов дегидрирования изобутана, поступает в цех БК-3 для выделения из него изобутан-изобутиленовой фракции. Контактный газ через фильтры-сепараторы 0-401/1,2, где происходит отделение капель жидкости и улавливание катализаторной пыли, поступает во всасывающий коллектор турбокомпрессоров «Виола» Тк-403, где компримируется до давления не выше 11,5 кгс/см². Во всасывающий коллектор через фильтр-сепаратор 0-401

поступают также газы отдувок из аппаратов 0-445/II и E-440 цеха БК-3, E-1/III, K-14 и E-110 цеха И-3-9, T-31a цеха И-6, E-1/I-IV, E-9/II, E-6a цеха Д-1a. На линии подачи отдувок из цеха Д-1a установлен пневмоотсекатель для защиты турбокомпрессоров «Виола» от завышения давления на всасе выше 0,4 кгс/см² и завышения уровня в сепараторах 0-401 выше 25% [5].

В емкости E-415 вместе с углеводородным конденсатом собирается и углеводородная вода, которая поступает в отстойник E-415a для отстаивания и отделения от углеводородов. Вода за счет разности давлений в скруббере С-8 цеха БК-2 и в отстойнике E-415a поступает в скруббер С-8. Уровень раздела фаз в отстойнике E-415a поддерживается регулятором поз. 8132, клапан которого расположен на линии подачи углеводородной воды в цех БК-2.

Жидкие углеводороды из сепаратора 0-446, по мере накопления, выдавливаются в линию питания десорбера КТ-420.

Насыщенный абсорбент с температурой 30-40°С из куба абсорбера за счет перепада давлений поступает в теплообменник Т-419, где нагревается поступающим в трубное пространство встречным потоком «тощего» абсорбента из куба десорбера КТ-420.

Количество отбираемого насыщенного абсорбента из куба абсорбера КТ-418 замеряется диафрагмой поз. 8105 и регулируется регулятором уровня поз. 8105, клапан которого установлен на линии насыщенного абсорбента перед теплообменником Т-419.

Предусмотрена возможность последовательной и параллельной работы теплообменников Т-419/I,II по трубному и межтрубному пространствам. Из теплообменника Т-419 насыщенный абсорбент поступает на питание десорбера КТ-420, представляющего собой ректификационную колонну с колпачковыми тарелками. Сюда же подается кубовый продукт колонны КТ-437, используемый в качестве абсорбента. В десорбере из насыщенного абсорбента происходит десорбция углеводородов С₄, которые с верха колонны поступают на конденсацию в конденсатор Т-422, охлаждаемый

водой. Сконденсированные углеводороды стекают в емкость Е-423. Несконденсированный газ поступает в трубное пространство пропанового конденсатора Т-422а, где происходит дальнейшее охлаждение и конденсация углеводородов С₄ за счет испарения пропана в межтрубном пространстве.

Уровень пропана в аппаратах Т-422а и О-422б поддерживается регулятором поз. 8135, клапан которого установлен на линии подачи жидкого пропана в сепаратор О-422б.

Из емкости Е-423 углеводородный конденсат насосом Н-424 подается в виде флегмы на верх десорбера КТ-420, а избыток – в емкость Е-415. Уровень в емкости Е-423 выдерживается регулятором поз. 8113, клапан которого расположен на линии от насоса Н-424 в емкость Е-415. Расход флегмы на колонну КТ-420 регулируется регулятором поз. 8112, клапан которого установлен на линии подачи флегмы в колонну КТ-420.

Подача тепла в десорбер КТ-420 осуществляется через выносные кипятильники Т-421, обогреваемые паром. Постоянство температуры в кубе десорбера КТ-420 поддерживается регулятором давления пара поз. 8127, клапан которого установлен на линии подачи пара в кипятильники Т-421. Конденсат из кипятильников Т-421 поступает в сборник Е-421а, а из него в сборник Е-455, где отделяется пар вторичного вскипания, полученный за счет дросселирования. Из сборника Е-455 конденсат поступает в общий коллектор конденсата, а пар вторичного вскипания – в трубопровод пара на кипятильники Т-431.

Уровень конденсата в сборниках Е-421а и Е-455 поддерживается автоматически, клапаны регуляторов поз. 8282, 8141 установлены на линиях выхода конденсата из этих сборников.

Из емкости Е-415 углеводородный конденсат, представляющий собой неочищенную изобутан-изобутиленовую фракцию, насосом Н-416 подается в колонну стабилизации КТ-430, где происходит отгонка легколетучих углеводородов.

Температура в кубе колонны КТ-430 поддерживается регулятором поз. 8115, клапан которого расположен на линии подачи пара в кипятильники Т-431. Паровой конденсат из кипятильника Т-431/1 поступает в сборник Е-431а, откуда поступает в общий коллектор конденсата за счет разности давления в сборнике и коллекторе конденсата. Уровень в сборнике Е-431а поддерживается регулятором поз. 8283, клапан которого расположен на линии подачи конденсата из сборника Е-431а в коллектор конденсата.

Изобутан-изобутиленовая фракция из куба колонны КТ-430 за счет перепада давления поступает в колонну КТ-437 (на тарелки 10 или 22), где происходит отгонка изобутан-изобутиленовой фракции от тяжелых углеводородов. Уровень в кубе колонны КТ-430 регулируется регулятором поз. 8119, клапан которого установлен на линии из куба колонны КТ-430 в колонну КТ-437 [5].

«Схемой предусмотрена звуковая и световая сигнализация, которая срабатывает при отклонении технологических параметров (расхода, давления, уровня, температуры в аппаратах) от установленных пределов.

Системой противоаварийной защиты турбокомпрессоров предусмотрена сигнализация и блокировка параметров.

Турбокомпрессор автоматически отключается в следующих случаях:

- давление газа на нагнетании выше $13,0 \text{ кгс/см}^2$,
- давление смазывающего масла ниже $1,5 \text{ кгс/см}^2$,
- осевой сдвиг ротора ниже $1,2 \text{ кгс/см}^2$,
- давление регулирующего воздуха ниже $3,0 \text{ кгс/см}^2$,
- температура подшипников выше 70°C ,
- температура газа за промежуточными и пусковыми охладителями выше 55°C ,
- вибрация подшипников турбокомпрессора выше 12 мм/сек » [5].

1.3 Описание существующей технологии получения холода

Холодильное отделение цеха БК-3 предназначено для получения холода 0°С путем непосредственного испарения жидкого пропана в аппаратах Т-417, Т-428, Т-422а, Т-435.

Жидкий пропан из ресивера Е-307 поступает в коллектор жидкого пропана.

Из коллектора жидкий пропан поступает в сепараторы 0-417а, 0-428а, 0-422б, 0-435а.

Уровень пропана в сепараторах поддерживается регулятором соответственно поз. 8103, поз. 8134, поз. 8135, поз. 8137, клапаны которых установлены на линиях подачи пропана в сепараторы. Газообразный пропан из аппаратов Т-417, Т-428, Т-422а, Т-435 через сепараторы 0-417а, 0-428а, 0-422б, 0-435а поступает в коллектор газообразного пропана.

«Системой защиты турбокомпрессоров «Грета» предусмотрена сигнализация и блокировка параметров.

Турбокомпрессоры «Грета» автоматически отключаются в следующих случаях:

- давление пропана на всасе выше 4,15 кгс/см²,
- давление пропана на нагнетании выше 18 кгс/см²,
- температура пропана на нагнетании выше 175°С.
- давление смазывающего масла ниже 1,0 кгс/см²,
- давление уплотняющего масла ниже 3,05 кгс/см²,
- температура подшипников выше 75°С,
- давление воздуха в продувочной линии от панели управления менее 50 мм в.ст.,
- давление воздуха в продувочной линии от электродвигателя менее 50 мм в.ст.

При завышении уровня жидкого пропана в сепараторах 0-305/І-ІІ, сборнике Е-304, ресиверах Е-307/І-ІІ, конденсаторе Т-302 срабатывает световая и звуковая сигнализация на щите управления в операторной» [7].

1.4 Характеристика производимой продукции

Фракция изобутан-изобутиленовая является смесью легких углеводородов (таблица 1).

Таблица 1 - Фракция изобутан-изобутиленовой смеси [19]

Показатель	Сорт	
	Высший %	Первый %
легколетучие углеводороды до С ₃ включительно, не более	0.5	3.0
изобутилен, не менее	47.0	40.0
н-бутилены, не более	1.0	4.0
бутадиен-1,3, не более	0.1	0.3
углеводороды С ₅ и выше, не более	-	0.3
Массовая доля свободной воды, %	-	-
Массовая доля общей серы, %, не более	0.007	0.007

«Фракция изобутан-изобутиленовая является промежуточным продуктом при получении изобутилена. Выпускается высшего и первого сортов. Применяется в качестве сырья для полиизобутилена, присадочных окталов, изооктана, каучука СКИ-ЗНТ и для других нужд народного хозяйства» [19].

По физико-химическим показателям фракция изобутан-изобутиленовая должна соответствовать требованиям и нормам ТУ 38.30333-92.

Фракция изобутан-изобутиленовая по степени воздействия на организм в соответствии с ГОСТ 12.1.007 относится к 4-ому классу опасности.

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) паров изобутан-изобутиленовой фракции для воздуха рабочей зоны 100 мг/м³. При высоких концентрациях в воздухе изобутан-изобутиленовая фракция действует угнетающе на нервную систему, в малых концентрациях раздражает

слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. В организме не накапливается.

Местное действие жидкой фракции, попавшей на кожу, проявляется в обморожении за счет быстрого испарения продукта. Общее действие на человека: острое отравление характеризуется общей слабостью, сонливостью, головной болью, шумом в ушах, ощущением опьянения.

Средство индивидуальной защиты – фильтрующий противогаз марки БКФ при объемной доле паров изобутан-изобутиленовой фракции в воздухе 0,5 %. При более высоких концентрациях – кислородно-изолирующий прибор.

Фракция изобутан-изобутиленовая – горючий продукт.

Средства пожаротушения: пенный или углекислотный огнетушители, инертные газы, песок, водяной пар, асбестовое полотно.

1.5 Недостатки существующего производства

Контактный газ после реакторов дегидрирования изобутана подаётся на установку БК-3, где он сжимается в компрессорах 403/1-4 с последующей конденсацией в теплообменника Т-414/1-3, Т417/1. Несконденсированный газ подается на блок абсорбции (Кт-418) – десорбции (Кт-420) для окончательного извлечения фракции С₄.

Сконденсированные углеводороды с блоков компримирования, конденсации, абсорбции-десорбции подаются в колонну Кт-430 для отгонки фракции С₃.

Верхний погон колонны Кт-430 поступает в водяной конденсатор Т-432, из которого конденсат стекает в емкость Е-433. Из емкости Е-433 углеводородный конденсат возвращается в колонну в виде флегмы.

Из-за высокой температуры оборотной воды в летний период происходит недостаточная конденсация фракции С₃, С₄ в т/о Т-435, что приводит к потерям целевых продуктов в топливную сеть.

Проблема недостатка холода в летний период также имеется на существующем теплообменном оборудовании установок БК-2 и БК-3. Параллельная схема работы теплообменников 21а/1-3 и недостаточное количество холода оборотной воды на установке БК-2 повышает температуру контактного газа, подаваемого во всасывающий трубопровод компрессора, что влияет на снижение плотности газа.

Так как нагрузка по сырью на реакторные блоки дегидрирования изобутана определяется заданной производительностью компрессора, то исправить положение можно только с помощью увеличения частоты вращения вала двигателя, что экономически не оптимально. При достижении максимальной частоты вращения вала двигателя остается единственный дееспособный вариант – снизить нагрузку на реакторные блоки тем самым уменьшить температуру и повысить плотность газа на входе в компрессор.

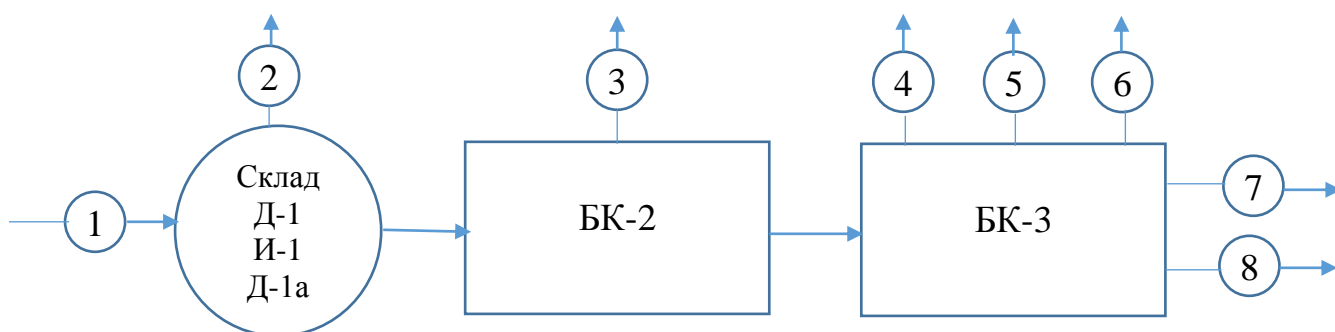
Параллельная схема работы теплообменников Т-414/1-3, недостаточное количество холода оборотной воды повышает нагрузку на блок абсорбции-десорбции установки БК-3. Из-за высокого содержания фракции C_4 в входящем газе абсорбера КТ-418 увеличивается проскок фракции C_4 в неабсорбированным газом с 2,6 % масс. до 5,1 % масс., при максимальном расходе абсорбента. Высокая насыщенность абсорбента по кубу КТ-418 не позволяет, сконденсировать в теплообменниках Т-422 и Т-422а большую часть углеводородов и весь газ, подается во всасывающий трубопровод компрессора 414/1-3, который перегружен из-за высокой температуры контактного газа.

1.6 Расчет материального баланса существующего производства изобутан-изобутиленовой фракции

Материальный баланс дегидрирования изобутана и выделения изобутан-изобутиленовой фракции составлен на производительность 36

тонн/час сырья на один блок и представлен в таблице А.1 (Приложение А) [10].

Приведенный материальный баланс рассчитан по результатам средних анализов отдельных потоков по достигнутой производительности. В таблице А.1 не учтены механические потери, которые соизмеримы с погрешностями приборов.



1 – изобутан, 2 – механические потери, 3 – газы регенерации, 4 – абгаз, 5 – потери при абсорбции, десорбции, 6 – потери регенерации, 7 – тяжелые (C5 и выше), 8 – изобутилен

Рисунок 1 - Материальный баланс составлен на 1 тонну изобутилена

Выводы:

1) из-за высокой температуры оборотной воды в летний период происходит недостаточная конденсация фракции C₃, C₄ в т/о Т-435, что приводит к потерям целевых продуктов в топливную сеть.

2) снижение количества потерь можно достичь с помощью увеличения частоты вращения вала двигателя, что экономически не оптимально, или снижением нагрузки на реакторные блоки дегидрирования пропана.

3) наличие большого количества тяжелых углеводородов в топливной сети неблагоприятно сказывается на работе топливных горелок, и приборов КИП.

2 Анализ побочных продуктов, образовавшихся в процессе выделения изобутан-изобутиленовой фракции

2.1 Определение углеводородного состава несконденсированной углеводородной фракции методом газовой хроматографии

Газовый хроматограф, оснащенный блоками, которые должны соответствовать требованиям: регулятором скорости потока газа-носителя; устройством ввода пробы; термостатом с соответствующей колонкой или колонками; детектором; самописцем с интегратором или компьютером [2].

Устройство введения проб.

Дозатор, обеспечивающий ввод в хроматограф анализируемой пробы в жидком (от 0,5 до 1,0 мкл) или в газообразном (до 0,5 см) состоянии [2].

Материалы для изготовления хроматографической колонки в соответствии с ГОСТ 33012-2014.

«Длина колонки:

- для товарного пропана составная колонка - 8 м (неподвижная фаза - ди-н-бутилмалеат) + 3 м (неподвижная фаза - оксидипропионитрил);
- для товарного бутана - 8 м (неподвижная фаза - ди-н-бутилмалеат);
- для обоих продуктов можно использовать колонку длиной 6 м с себаконитрилом (1,8-дицианооктаном) в качестве неподвижной фазы;
- для обоих продуктов можно использовать колонку длиной 6 м с вазелиновым маслом по ГОСТ 3164 в качестве неподвижной фазы [2].

Используют колонки внутренним диаметром 2-5 мм. Наружный диаметр колонки должен соответствовать узлам хроматографа. Используют колонку в форме спирали, соответствующую размерам термостата, без резких изгибов. В качестве сорбента используют твердый носитель - Chromosorb P, промытый кислотой, фракции от 180 до 250 мкм. Можно

использовать равноценные продукты при условии получения аналогичных результатов. Для колонки используют активный оксид алюминия по ГОСТ 8136 фракции 250-315 мкм» [2].

Неподвижная фаза включает в себя: ди-н-бутилмалеат, - оксидипропионитрил; себаконитрил (1,8-дицианооктан); масло вазелиновое по ГОСТ 3164. Количество определяется следующим соотношением: 25 г неподвижной фазы на 75 г твердого носителя для колонок; 20 г неподвижной фазы на 80 г твердого носителя для колонки; 15 г неподвижной фазы на 85 г твердого носителя для колонки. В качестве растворителя используют: пентан для колонок; дихлорметан или толуол для колонки; этилацетат марки А по ГОСТ 8981.

Твердый носитель заливают полученным раствором и перемешивают смесь чистой стеклянной палочкой до тех пор, пока избыток растворителя не испарится или не адсорбируется. Затем смесь переносят в роторный испаритель и удаляют оставшийся растворитель до получения сухого и сыпучего сорбента.

Полученный сорбент аккуратно просеивают для получения фракции с размером частиц от 180 до 250 мкм.

Метод заполнения колонки сорбентом должен обеспечивать получение хроматографических колонок с воспроизводимыми параметрами. Для облегчения заполнения один конец колонки можно соединить с вакуумным насосом. Равномерную набивку колонки сорбентом можно обеспечить путем легкого постукивания по колонке или легкой вибрации колонки.

Колонку выдерживают 5 ч при температуре 40°C в потоке газаносителя. При этом выход колонки должен быть отсоединен от детектора.

При повышении температуры колонку продувают потоком газаносителя со скоростью 5с/мин до 60°C, затем выдерживают 8 ч при температуре 60°C.

Значение разрешающей способности для пиков пропана (компонент А) и пропена (компонент В) при анализе товарного пропана и для пиков пропена

(компонент А) и изобутана (компонент В) при анализе товарного бутана вычисляют по формуле [2]:

$$R_{AB} = 2 \frac{d'_{R(B)} - d'_{R(A)}}{W_A + W_B} \geq 1,5, \quad (1)$$

где $d'_{R(B)}$, $d'_{R(A)}$ - приведенное время удерживания для компонентов А,В;

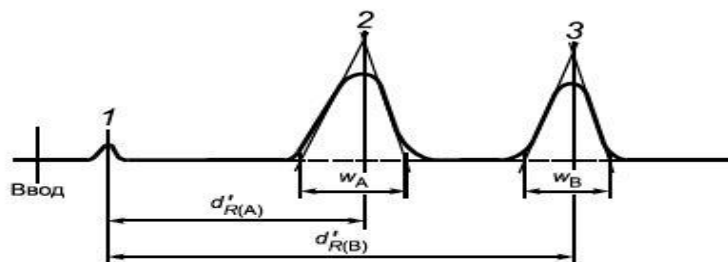
W_A , W_B - ширина пика компонентов А,В.

Значения параметров данных компонентов измеряются в минутах. Для диаграммной ленты данные значения измеряются в миллиметрах.

Детектор.

Можно использовать детектор по теплопроводности (с нитью накаливания или термистором в качестве рабочего элемента) или пламенно-ионизационный детектор. Детектор должен обеспечивать детектирование любого компонента пробы при массовой доле не менее 0,1%. Если для регистрации хроматограмм используют самописец и содержание компонентов вычисляют по высоте пиков, то высота пика компонента должна превышать уровень шума не менее чем на пять делений шкалы диаграммной ленты, имеющей шкалу 100 делений.

Уровень фонового шума не должен превышать одного деления шкалы диаграммной ленты [2].



1 - пик воздуха; 2 - пик компонента А; 3 - пик компонента В

Рисунок 2 - Определение разрешающей способности колонки [2]

На хроматограмме показан пик воздуха, отсутствующий при применении пламенно-ионизационного детектора.

Для контроля линейности отклика детектора используют серию стандартных образцов состава, содержащих определяемые компоненты в широком диапазоне концентраций, или смеси чистых газов при разных известных парциальных давлениях [2].

Повторяемость сигнала при использовании электронного интегратора для компонента с массовой долей 0,1% не должна быть больше 20% отн.

Потенциометрический самописец имеет такие характеристики:

- 1) время перемещения пера самописца по всей шкале должно быть не больше 1 с;
- 2) скорость движения ленты (диаграммной) создает ширину первого пика измерений в середине высоты более или равной 3 мм.

Спеченный металлический фильтр.

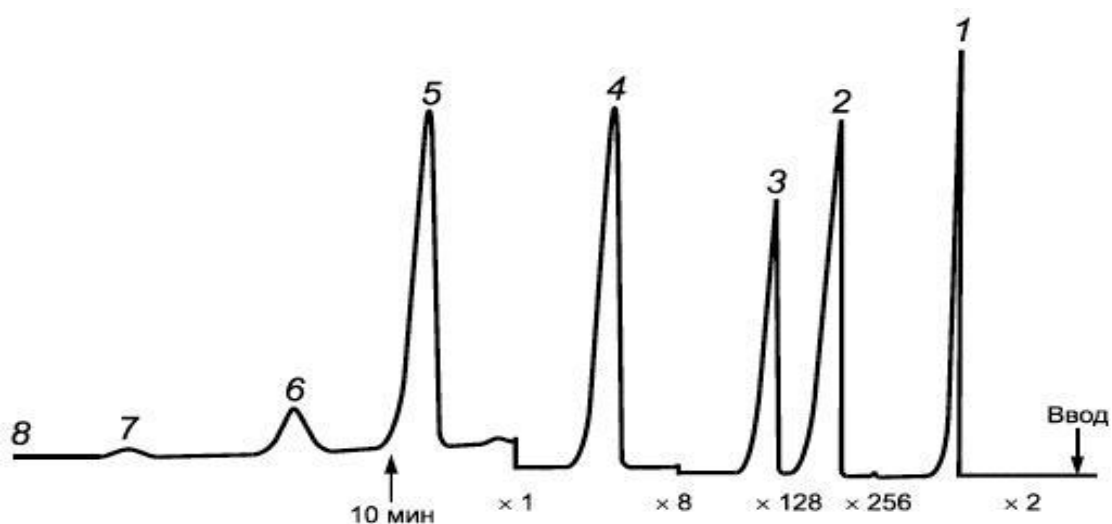
Данный фильтр используют для ввода проб в жидком состоянии, чтобы предотвратить попадание твердых частиц в испаритель во время использования дозатора. Спеченный металлический фильтр устанавливается за выходным вентиляем пробоотборника. Отбор проб сжиженных углеводородных газов осуществляется по ГОСТ ISO 4257 или ГОСТ 14921. Температура дозатора должна быть равной температуре окружающей среды.

Рабочая температура детектора по теплопроводности термисторного типа - 40°C-50°C; детектора по теплопроводности с нитью накаливания - 100°C-150°C. Рабочая температура пламенно-ионизационного детектора - 100°C-150°C.

Идентифицировать компоненты можно сравнив их пики на хроматограмме пробы и на хроматограмме стандартных образцов состава, сравнением хроматограммы пробы с типовыми хроматограммами.

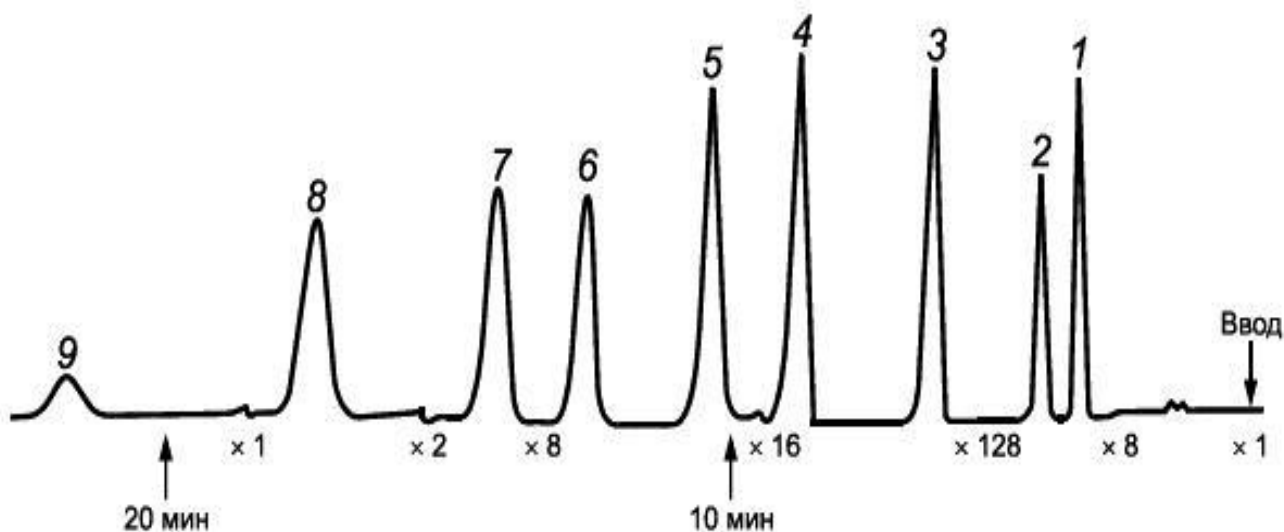
Таблица 2 - Относительное время (или объем) удерживания (относительно н-бутана)

Компонент	Неподвижная фаза			
	ди-н-Бут ил-малеат	ди-н-Бутил- малеат оксидипро пионитрил	Себакони трил	Вазелиновое масло
Воздух+СН ₄	0	0	0	
СН ₄ (Метан)				0,002
С ₂ Н ₆ (Этан)	0,11	0,16	0,11	0,092
С ₂ Н ₄ (Этен)	0,11	0,16	0,11	0,092
С ₃ Н ₈ (Пропан)	0,33	0,37	0,32	0,32
Пропилен	0,42	0,59	0,52	0,4
Изобутан	0,68	0,69	0,64	0,73
Бутан	1,00	1,00	1,00	1,00
Бутен-1	1,20	1,44	1,50	1,26
Изобутен	1,20	1,44	1,61	1,35
транс-Бутен-2	1,55	1,75	1,95	1,45
цис-Бутен-2	1,77	2,05	2,31	1,73
Бутадиен-1,3	1,96		3,17	2,14
Изопентан	2,21		2,19	2,49
н-Пентан	2,86		2,83	3,01
3-Метилбутен-1				2,52
Пентен-1				5,75
2-Метилбутен-1 + транс-пентен-2				4,1
цис-Пентен-2 + 2,2-диметилбутен-2				4,83



1 - этан + этен; 2 - пропан; 3 - пропен; 4 - изобутан; 5 - н-бутан; 6 - бутен-1 + изобутен; 7 - транс-бутен-2; 8 - цис-бутен-2

Рисунок 3 - Типовая хроматограмма товарного пропана [2]



1 - пропан; 2 - пропен; 3 - изобутан; 4 - н-бутан; 5 - бутен-1 + изобутен; 6 - транс-бутен-2; 7 - цис-бутен-2; 8 - изопентан; 9 - н-пентан

Рисунок 4 - Типовая хроматограмма товарного бутана [2]

Количественный анализ.

Содержание компонентов находится методом внутренней нормализации площадей пиков. В таблицах 3 и 4 приведены относительные

поправочные коэффициенты. Их используют обычно как ориентировочные значения.

Таблица 3 - Относительные поправочные массовые коэффициенты чувствительности для площадей пиков (детектор по теплопроводности)

Компонент	Носитель	
	Водород	Гелий
Метан	0,56	0,65
Этан	0,74	0,86
Этен	0,74	0,84
Пропан	0,89	0,97
Пропен	0,90	0,94
Изобутан	1,03	1,02
н-Бутан	1,00	1,00
Бутен-1	1,00	1,00
Изобутен	1,01	1,00
транс-Бутен-2	0,99	0,96
цис-Бутен-2	0,99	0,94
Бутадиен-1,3	1,01	0,99
Изопентан	1,14	1,05
н-Пентан	1,10	1,01

Пламенно-ионизационный детектор

Поправочные массовые коэффициенты чувствительности для площадей пиков компонентов пробы вычисляют по формуле [2]:

$$F_i = \frac{(12,01n_{C_i} + 1,008n_{H_i}) \cdot 0,8265}{12,01n_{C_i}}, \quad (2)$$

где С - число атомов углерода в i-м компоненте;

Н - число атомов водорода в i-м компоненте;

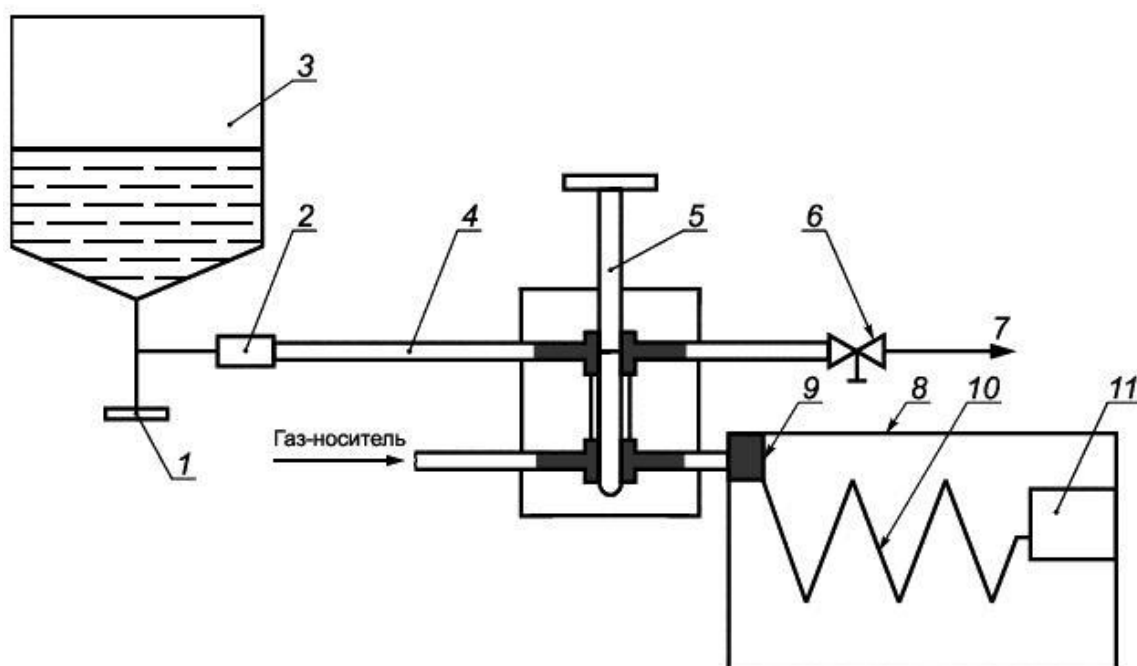
0,8265 - массовая доля углерода в бутане, используемая для получения равенства=1 для бутана.

Таблица 4 - Относительные поправочные массовые коэффициенты чувствительности для площадей пиков при использовании пламенно-ионизационного детектора

Компонент	Коэффициент чувствительности
Метан	1,11
Этан	1,03
Этен	0,97
Пропан	1,01
Пропен	0,97
Изобутан	1,00
н-Бутан	1,00
Бутен-1	0,97
Изобутен	0,97
транс-Бутен-2	0,97
цис-Бутен-2	0,97
Бутадиен-1,3	0,93
Изопентан	0,99
н-Пентан	0,99

Введение газа в хроматограф в газообразном виде.

«Пустой пробоотборник вместимостью 2 см устанавливают в вертикальное положение. При этом нижний вентиль пробоотборника присоединяют к пробоотборной линии или к нижнему вентилю пробоотборника большей вместимости, содержащего пробу. Затем через пробоотборник вместимостью 2 см пропускают пробу до появления струи жидкости из выпускного (верхнего) вентиля. Закрывают выпускной вентиль пробоотборника и приблизительно через 10 мин (после достижения равновесия) закрывают впускной вентиль. Затем закрывают выпускной вентиль источника, и отсоединяют пробоотборник вместимостью 2 см. Удерживая пробоотборник в вертикальном положении, открывают его нижний вентиль и выпускают приблизительно 20% пробы. Тщательно перемешивают испаренную пробу. Затем подключают емкость к устройству ввода в хроматограф, продувают потоком паров пробы петлю дозатора и вводят пробу в колонку



1 - нижний вентиль пробоотборника; 2 - фильтр из спеченного металла; 3 - пробоотборник; 4 - прозрачная армированная (или выдерживающая рабочее давление) трубка (см. примечание); 5 - дозатор сжиженного газа в виде жидкости; 6 - сбросный вентиль; 7 - сброс; 8 - хроматограф; 9 - испаритель; 10 - колонка; 11 - детектор

Рисунок 5 - Схема ввода пробы сжиженного углеводородного газа в виде жидкости

В качестве водяного затвора к выходу петли дозатора хроматографа подсоединяют склянку Дрекслея (барботер). Затем ее заполняют водой на высоту ровно 6 мм. После чего соединяют нижний вентиль пробоотборника с дозатором хроматографа, приоткрывают его и парами пробы со скоростью два пузырька в секунду (определяют по склянке Дрекслея) продувают подводящие линии и петлю дозатора» [2].

Не рекомендуется открывать сильно вентиль пробоотборника, это может привести к тому, что более легкие углеводороды испарятся с большей скоростью по сравнению с тяжелыми углеводородами в связи с чем проба, которая введена в хроматограф, окажется непредставительной. Петлю дозатора следует продувать приблизительно объемом паров, который в десять раз больше анализируемой пробы, после чего вентиль пробоотборника закрывают. Когда давление паров пробы в петле выровняется с атмосферным

давлением, только после этого вводят пробу в хроматограф. Последним шагом будет отсоединение склянки Дрекселя, делается это для предотвращения засасывания воды в хроматограф.

Что касается самописки, то стандарт предусматривает следующее:

Для каждого пика измеряют высоту и ширину на половине высоты и вычисляют площадь зарегистрированного пика как произведение этих значений. Полученные значения используют для вычисления площадей пиков, приведенных к одному и тому же положению ручного регулятора усиления [2].

Массовую долю компонента в пробе вычисляют по формуле:

$$X_i = \frac{K_i A_i}{\sum_{i=1}^{i=n} K_i A_i} \cdot 100, \quad (3)$$

где K_i - поправочный коэффициент чувствительности массы;

A_i - площадь пика;

n - число компонентов смеси [2].

Молярная доля компонента:

$$C_i = \frac{K'_i A_i}{\sum_{i=1}^{i=n} K'_i A_i} \cdot 100, \quad (4)$$

2.2 Массовые доли компонентов, определяемых в несконденсированной углеводородной фракции.

По результатам серии качественных и количественных лабораторных исследований, в отдувках производства изобутан-изобутиленовой фракции были определены компоненты, входящие в состав отдувок и их количество. Средние значения полученных компонентов отражены в таблице 5.

Таблица 5 – средние значения массовой доли компонентов, полученные в серии лабораторных экспериментов в несконденсированном углеводородном газе

Наименование компонентов	Массовая доля компонента %
	Смесь пропана и бутана
Этан	0,0015...9,0
Пропан	38...72
Изобутан	12,0...38,0
н- Бутан	7,0...55,0
Изопентан	0,0011...4,9
н- Пентан	0,0012...2,0
Пропен	
Бутилен -1	0,0012...0,95
Изобутилен	
транс - Бутилен-2	
Метан	
Группа С	
цис - Бутилен-2	
Бутадиен-1,3	
3-Метилбутилен-1	
Пентен-1	0,0012...0,50
2 – Метилбутилен -1	
транс – Пентен - 2	
цис – Пентен - 2	
2 - Метилбутилен-2	
Метилацетилен	0,0012...0,50
Этен	
2,2 - Диметилпропан	

Из массовой доли компонентов видно, что в составе газовой смеси преобладает пропан и бутан, что говорит о том что данную топливную смесь можно применять в качестве сжиженного топлива.

2.3 Сравнительный анализ массовой доли компонентов несконденсированной углеводородной фракции с основными сжиженными углеводородными смесями

В рамках лабораторных исследований был проведен сравнительный анализ количества компонентов входящих в состав отдувок, с распространенными сырьевыми ресурсами используемых на производствах

ООО «Тольяттикаучук», а так же с товарными продуктами для получения которых не требуется внедрение дополнительного технологического процесса (таблица 6).

Таблица 6 - Сравнительный анализ массовой доли компонентов

Наименование компонентов	Диапазон массовой доли компонента, %							
	Несконденсированная углеводородная фракция		Пропан		Смесь пропана и бутана		Бутан/изобутан	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Метан	0,0012	0,95	0,001	0,5	0,001	1	0,001	0,5
Этан	0,0015	9	0,001	5	0,001	10	0,001	0,5
Пропан	38	72	70	99,8	35	75	0,01	30
Изобутан	12	38	0,001	20	10	40	0,01	99,8
n- Бутан	7	55	0,001	10	5	60	0,01	99,8
Изопентан	0,0011	4,9	0,001	1	0,001	5	0,001	30
n- Пентан	0,0012	2	0,001	1	0,001	2	0,001	10
Этен	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5
Пропен	0,0012	2	0,001	2	0,001	2	0,001	0,5
2,2-Диметилпропан	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	3
Бутилен -1	0,0012	0,95	0,001	0,5	0,001	1	0,001	1
Изобутилен	0,0012	0,95	0,001	0,5	0,001	1	0,001	1
транс-Бутилен -2	0,0012	0,95	0,001	0,5	0,001	1	0,001	1
Метилацетилен	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5
цис-Бутилен -2	0,0012	0,95	0,001	0,5	0,001	1	0,001	1
Бугадиен -1,3	0,0012	0,95	0,001	0,5	0,001	1	0,001	1
3-Метилбутилен-1	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5
Пентен -1	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5
2-Метилбутилен-1	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5
транс-Пентен -2	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5
цис-Пентен -2	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5
2-Метилбутилен-2	0,0012	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5	0,001	0,5

Из сравнительного анализа видно, что массовая доля компонентов несконденсированной углеводородной фракции наиболее схожа по составу со смесью пропан-бутановой.

Вывод:

1) По результатам серии качественных и количественных лабораторных исследований, в отдувках производства изобутан-изобутиленовой фракции были определены компоненты, входящие в состав отдувок и их количество. Из массовой доли компонентов видно, что в составе газовой смеси преобладает пропан и бутан, что говорит о том, что данную топливную смесь можно применять в качестве сжиженного топлива.

2) В рамках лабораторных исследований был проведен сравнительный анализ количества компонентов, входящих в состав отдувок, с распространенными сырьевыми ресурсами используемых на производствах ООО «Тольяттикаучук», а также с товарными продуктами для получения которых не требуется внедрение дополнительного технологического процесса. По результатам сравнительного анализ массовой доли компонентов несконденсированная углеводородная фракция наиболее схожа по составу со смесью пропан-бутановой.

3 Предлагаемое техническое решение для снижения потерь при производстве изобутан-изобутиленовой фракции

В целях уменьшения потерь при производстве изобутан-изобутиленовой фракции и сжигания целевых продуктов в качестве топлива, а также получения дополнительной прибыли, предлагается не сконденсировавшиеся легколетучие углеводороды и инертные газы из теплообменника Т-432 перенаправить в пропановый конденсатор Т-435, из которого конденсат фракции C_3 , C_4 будет стекать в емкость Е-465 через сепаратор О-445/3. Из емкости Е-465 фракция C_3 , C_4 откачивается в отделение Д-12 ТСЦ для дальнейшей переработки или реализации как готовой продукции.

3.1 Применение и физико-химические свойства пропан-бутановой смеси

Пропан бутановая техническая смесь в основном используется как топливо для автомобилей.

Также данную смесь называют сжиженный углеводородный газ - это углеводородные топливные газы, используемые для отопления, приготовления пищи, горячей воды и транспортных средств [22].

Пропан бутан техническая смесь имеет следующие свойства:

- массовая доля в %: пропана 50 ± 10 , непредельных углеродов C_3 , углероды C_4 и жидкий остаток при $+40^\circ\text{C}$ отсутствуют;
- давление насыщенных паров: при -20°C : 0,07 МПа, при $+45^\circ\text{C}$: 1,6 МПа;
- массовая доля сернистых соединений и серы не более 0,01%, включая сероводород не более 0,003 % [15].

Сжиженное нефтяное топливо имеет более высокие характеристики самовоспламенения, чем бензин [23].

Технический пропан бутан имеет октановое число 100-110, и при работе двигателя детонации не возникают, однако характеристики этих видов в определенных случаях отличаются. Технический пропан бутан со средним октановым числом 105, превосходит любую марку бензина. Если октановое число еще выше, то это говорит о меньшей опасности взрывов паров газа, нежели пары бензина [15].

«Технический пропан бутан может использоваться в любых климатических районах, при окружающей температуре емкости не ниже -20°C. Технические характеристики пропана позволяют его использовать в тех климатических районах зимой, где температура земли на необходимой глубине установленной емкости не опускается ниже -20°C или -25°C» [15].

Чтобы весной полностью выработать технический пропан, соответствующий стандарту гост, допустимо его временное использование до -10°C. Если температура будет выше, то давление в резервуаре повышается. В условиях холодного климата пропан бутановая техническая смесь должна содержать большую долю пропана, если газ предназначен для котельного или автомобильного топлива. Поскольку в жидком состоянии пропан остается при температуре ниже — 42°C, а бутан только до -0,5°C [15].

На станции газозаправки поступает пропан бутан техническая смесь ГОСТ 27578-87 двух марок – летний с содержанием пропана 50±10%, и зимний с содержанием — 90±10% [15].

Пропан бутан техническая смесь легко смешивается с воздухом, равномерно полностью сгорает. Именно поэтому на нагревательных элементах и топках не образуется сажи. Европейская Экономическая Комиссия ООН составила правила, согласно которым необходима установка автоустройства, которое ограничивает наполнение емкости, где должна находиться пропан бутановая техническая смесь до 85% ее объема. Это объясняется высоким коэффициентом расширения по объему жидкой фазы. Для бутана он составляет 0,002, а для пропана – 0,003 на 1°C повышения

газовой температуры. Например, этот коэффициент у бутана в 10 раз, и у пропана в 15 раз выше, чем у воды [15].

3.2 Материальный баланс получения СПБТ

3.2.1 Исходные данные

Производительность исходной изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ) составляет 22000 кг/час с содержанием изобутилена 40 %, масс, в реактора подается 160000 кг/час воды. В углеводородной фракции C₄ верха колонны КТ-95 содержится 31 %, масс изобутилена. Содержание изобутилена на выходе из Р-5/2 составляет 10 %, масс. Известно, что в водном потоке, выходящем из реакторного блока, содержится изобутан в количестве 0,06 %, масс и изобутилен в количестве 0,04 %, масс от исходного водного потока. Верхом колонны КТ-115 выделяются только углеводороды, состав куба: СПБТ – 88,6 %, масс, изобутан – 11,4 %, масс.

Уравнения реакций:



3.2.2 Расчет материального баланса

1) Масса изобутилена в исходной изобутан-изобутиленовой фракции:

$$m = \frac{m_{ИИФ} \times C_{i-C_4H_8}}{100\%} = \frac{22000 \text{ кг} \times 40,0\%}{100\%} = 8800 \text{ кг} \quad (7)$$

2) Масса изобутана:

$$m_{0-C_4H_{10}} = m_{ИИФ} - m_{0-i-C_4H_8} = 22000 \text{ кг} - 8800 \text{ кг} = 13200 \text{ кг} \quad (8)$$

Составим следующие пропорции:

$$13200 \text{ кг} - 69 \%$$

$$X (m_{\text{отс ИИФ}}) - 100 \%$$

$$160000 \text{ кг} - 100 \%$$

$$X_1 - 0,06 \%$$

$$160000 \text{ кг} - 100 \%$$

$$X_2 - 0,04 \%$$

Значит масса ИИФ пошедшего в колонну Кт95 будет равна:

3) Рассчитываем массу прореагировавшего изобутилена:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = m_{0 i-C_4H_8} - m_{\text{ост } i-C_4H_8} = 8800 \text{ кг} - 5880,8 \text{ кг} = 2919,2 \text{ кг} \quad (9)$$

4) Находим количество абгаза пошедшего на образование СПБТ:

$$MM_{iC_4H_8} = 56,11 \text{ кг/кмоль}$$

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} \times 99,5\%}{100\%} = \frac{2919,2 \text{ кг} \times 99,5\%}{100\%} = 2904,6 \text{ кг} \quad (10)$$

$$n_{iC_4H_8} = \frac{m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} \times 99,5\%}{100\%} = \frac{2919,2 \text{ кг} \times 99,5\%}{100\%} = 2904,6 \text{ кг} \quad (11)$$

По уравнению реакции (1) [13]:

$$n_{i-C_4H_8} = n_{\text{ТМК}} = 51,8 \text{ кмоль} \quad (12)$$

5) Находим массу образовавшегося СПБТ в нижней реакционной зоне гидрататора Р-5/2:

$$MM_{\text{СПБТ}} = 74,123 \text{ кг/кмоль}$$

$$m_{\text{СПБТ}} = n_{\text{СПБТ}} \times MM_{\text{СПБТ}} = 51,8 \text{ кмоль} \times 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 3839,6 \text{ кг} \quad (13)$$

6) Рассчитываем массу димеров

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} \times 0,5\%}{100\%} = \frac{2919,2\text{кг} \times 0,5\%}{100\%} = 14,6\text{кг} \quad (14)$$

Определяем массу изобутилена, пошедшего на образование димеров:

По уравнению реакции (2) получаем:

$$m_{i-C_4H_8} = 14,6\text{кг} \quad (15)$$

7) Масса воды, которая затрачена на образование СПБТ:

По уравнению реакции (1):

$$MM_{H_2O} = \frac{18,015\text{кг}}{\text{кмоль}} m_{H_2O} = n_{H_2O} \times MM_{H_2O} = 51,8\text{кмоль} \times 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 933,2\text{кг} \quad (16)$$

8) 85 % СПБТ пошло в КТ-95, а 15 % перешло в водный раствор:

Масса СПБТ в водном растворе:

$$3839,6 \text{ кг} - 100 \%$$

$$X - 15 \%$$

$$m_{15\% \text{р-ра СПБТ}} = \frac{3839,6\text{кг} \times 15\%}{100\%} = 575,5\text{кг} \quad (17)$$

9) Составим пропорцию:

$$3264,1 \text{ кг} - 100\%,$$

$$X - 3\%,$$

$$m_{H_2O \text{ в КТ-95}} = \frac{3264,1\text{кг} \times 3\%}{100\%} = 97,9\text{кг}. \quad (18)$$

10) В кубе колонны КТ95 содержится 0,1% изобутана от массы

$$\begin{aligned}
 & (m_{i-C_4H_{16}} + m_{\text{СПБТ}} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}}) - 99,9\%, \\
 & \quad X - 0,1\%, \\
 m_{i-C_4H_{10}} &= \frac{m_{i-C_4H_{16}} + m_{\text{СПБТ}} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}} \times 0,1\%}{99,9\%} = \frac{3376,6 \text{ кг} \times 0,1\%}{99,9\%} = 3,4 \text{ кг}. \quad (19)
 \end{aligned}$$

11) Масса изобутана на выходе:

$$\begin{aligned}
 & 12900,6 \text{ кг} - 90 \%, \\
 & \quad x(m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/2}}) - 10\%, \\
 m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/2}} &= \frac{12900,6 \times 10\%}{90\%} = 1290,1 \text{ кг} \quad (20)
 \end{aligned}$$

$$m_{\text{ИИФ из Р-5/2}} = 12900,6 \text{ кг} + 1290,1 \text{ кг} = 1290,1 \text{ кг} \quad (21)$$

Составим следующую пропорцию:

$$\begin{aligned}
 & 14190,7 \text{ кг} - 98,5\%, \\
 & \quad X - 1,5\%, \\
 m_{\text{СПБТ из Р-5/2}} &= \frac{14190,7 \text{ кг} \times 1,5\%}{98,5\%} = 216,1 \text{ кг} \quad (22)
 \end{aligned}$$

12) Масса изобутана:

$$\begin{aligned}
 & 12900,6 \text{ кг} - 98 \%, \\
 & \quad x(m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/1}}) - 2\%, \\
 m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/1}} &= \frac{12900,6 \times 2\%}{98\%} = 263,3 \text{ кг} \quad (23)
 \end{aligned}$$

$$m_{\text{ИИФ из Р-5/1}} = 12900,6 \text{ кг} + 263,3 \text{ кг} = 13163,9 \text{ кг} \quad (24)$$

Составим пропорцию:

$$\begin{aligned}
 & 13163,9 \text{ кг} - 99,6\%, \\
 & \quad X - 0,4\%, \\
 m_{\text{СПБТ из Р-5/1}} &= \frac{13163,9 \text{ кг} \times 0,4\%}{99,6\%} = 52,9 \text{ кг} \quad (25)
 \end{aligned}$$

13) Рассчитываем массу СПБТ образовавшегося в Р-5/1:

В 7 потоке =1290,1 кг, в 8 потоке =263,3 кг, значит

Количество изобутилена, пошедшее на СПБТ:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{m_{i-C_4H_8}}{MM_{i-C_4H_8}} = \frac{1026,8\text{кг}}{56,11\text{ кг/кмоль}} \quad (26)$$

По уравнению реакции (1):

$$\begin{aligned} n_{i-C_4H_8} &= n_{\text{СПБТ}} = 18,3 \text{ кмоль}, \\ MM_{\text{СПБТ}} &= 74,123 \text{ кг/кмоль}, \\ m_{\text{СПБТ}} &= n_{\text{СПБТ}} \times MM_{\text{СПБТ}} = 18,3 \text{ кмоль} \times 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 1356,4 \text{ кг}. \end{aligned} \quad (27)$$

Значит масса СПБТ, будет составлять:

$$m_{\text{СПБТ}} = 1356,4 \text{ кг} + 216,1 \text{ кг} - 52,9\text{кг} = 1519,6\text{кг}. \quad (28)$$

14) Вычисляем массу воды, пошедшей на образование СПБТ в Р-5/1:

По уравнению реакции (1):

$$\begin{aligned} n_{\text{СПБТ}} &= n_{H_2O} = 18,3 \text{ кмоль}, \\ MM_{H_2O} &= 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}, \\ m_{H_2O} &= n_{H_2O} \times MM_{H_2O} = 18,3 \text{ кмоль} \times 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 329,7\text{кг}. \end{aligned} \quad (29)$$

15) Рассчитываем массу изобутилена, прореагировавшего в верхней части Р-5/2:

Известно, что в 5 потоке масса изобутилена равна 5880,8 кг, а на выходе из Р-5/2, значит:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 5880,8 \text{ кг} - 1290,1\text{кг} = 4590,7\text{кг} \quad (30)$$

16) Количество изобутилена:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{m_{i-C_4H_8}}{MM_{i-C_4H_8}} = \frac{4590,7 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 81,8 \text{ кмоль.} \quad (31)$$

Масса СПБТ:

$$\begin{aligned} n_{i-C_4H_8} &= n_{\text{СПБТ}} = 81,8 \text{ кмоль,} \\ MM_{\text{СПБТ}} &= 74,123 \text{ кг/кмоль,} \\ m_{\text{СПБТ}} &= n_{\text{СПБТ}} \times MM_{\text{СПБТ}} = 81,8 \text{ кмоль} \times 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 6063,3 \text{ кг.} \end{aligned} \quad (32)$$

17) Масса воды:

$$\begin{aligned} n_{\text{СПБТ}} &= n_{H_2O} = 81,8 \text{ кмоль,} \\ MM_{H_2O} &= 18,015, \\ m_{H_2O} &= n_{H_2O} \times MM_{H_2O} = 81,8 \text{ кмоль} \times 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 1473,5 \text{ кг.} \end{aligned} \quad (33)$$

18) Рассчитываем процесс получения водного раствора СПБТ. Известно, что состав куба это 88,6 % СПБТ, а 11,4 % изобутана, примем за X массу изобутана:

$$52,9 \text{ кг} - 88,6 \%,$$

$$X \text{ кг} - 11,4 \%,$$

$$m_{i-C_4H_{10}} \text{ из куба КТ-115} = \frac{52,9 \text{ кг} \times 11,4\%}{88,6\%} = 6,8 \text{ кг,} \quad (34)$$

$$m_{i-C_4H_{10}} \text{ на выходе из верха колонны КТ-115} = 12900,6 \text{ кг} - 6,8 \text{ кг} = 12893,8 \text{ кг,} \quad (35)$$

$$m_{i-C_4H_{10}} = 96 \text{ кг} + 6,8 \text{ кг} + 3,4 \text{ кг} = 106,2 \text{ кг,} \quad (36)$$

$$m_{\text{СПБТ}} = 7665,3 \text{ кг} + 52,9 \text{ кг} + 3264,1 \text{ кг} = 10982,6 \text{ кг,} \quad (37)$$

$$m_{H_2O} = 9739 \text{ кг} + 1349,7 \text{ кг} = 1447,6 \text{ кг.} \quad (38)$$

19) Известно, что в узле получения концентрированного водного раствора СПБТ, содержание СПБТ 2 % от ИИФ, значит вся эта фракция $64+106,2=170,2$ кг – 98 %:

$$170,2 \text{ кг} - 98 \%,$$

$$X - 2 \%,$$

$$m_{\text{СПБТ на выходе из верха колонны КТ-21}} = \frac{170,2 \text{ кг} \times 2\%}{98\%} = 3,5 \text{ кг}. \quad (39)$$

20) Масса СПБТ:

$$m_{\text{СПБТ изж куба КТ-21}} = 10982,6 - 3,5 = 10979,1 \text{ кг}. \quad (40)$$

21) Рассчитываем массу СПБТ на 1 тонну изобутилена (поток №9 материального баланса):

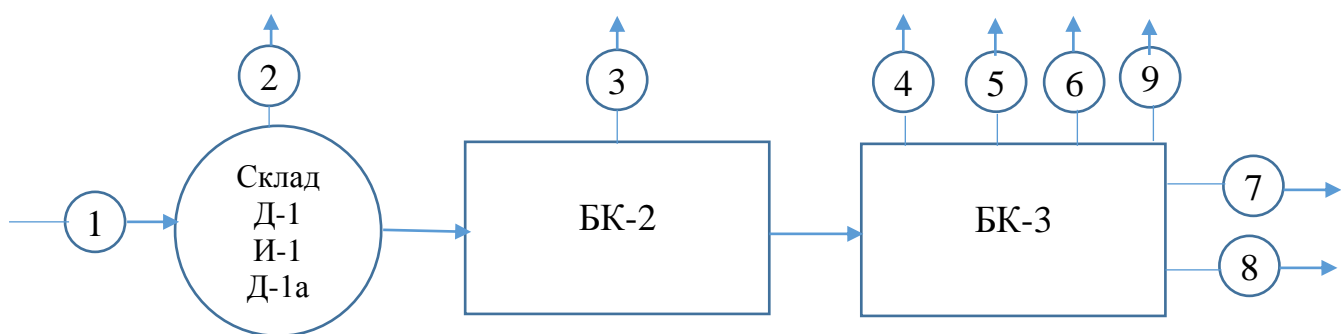
- всего отдувок с производства ИИФ 14,914 тыс. тонн в год,
- % перерабатываемых отдувок 44,6% от массы,
- проектная мощность производства ИИФ 100 тыс. тонн.

$$V_{\text{спбт}} = \frac{14914 \times 0,446}{100000} = 0,06652 \text{ тонн}. \quad (41)$$

3.2.3 Материальный баланс на 1 тонну изобутилена, после внедрения предложенного технического решения

Материальный баланс на 1 тонну изобутилена после внедрения предложенного технического решения показан на рисунке б.

Расчет материального баланса на 1 тонну изобутилена после внедрения предложенного технического решения показан в таблице Б.1 (приложение Б).



1 – изобутан, 2 – механические потери, 3 – газы регенерации, 4 – абгаз, 5 – потери при абсорбции, десорбции, 6 – потери регенерации, 7 – тяжелые (С5 и выше), 8 – изобутилен, 9 - СПБТ

Рисунок 6 - Материальный баланс составлен и на 1 тонну изобутилена после внедрения предложенного технического решения

3.3 Эффект от реализации технологического решения

Для расчета экономического эффекта от реализации технологического решения использовались следующие данные: средняя стоимость СПБТ извлекаемого из отдувок производства изобутан-изобутиленовой фракции. Отдувки производства использовались в качестве топливного газа, 44,6% от общего количества отдувок извлекаются для производства СПБТ, данное количество необходимо компенсировать природным газом, в связи с чем в расчете учитывается стоимость природного газа и его транспортировки на ООО «Тольяттикаучук». Экспертная оценка затрат на реализацию предложенного технологического решения показана в таблице 7.

Таблица 7 – стоимость основных ресурсов при реализации технологического решения

№ п/п	Наименование ресурса	Ед. изм	Стоимость
	СПБТ	м ³	16,10 руб.
	Природный газ	м ³	4,74 руб.
	Затраты на ПИР	-	1212,71 тыс. руб.
	Затраты на СМР	-	2965,75 тыс.руб.

1) Расчет экономического эффекта (таблица 8) от реализации вырабатываемого СПБТ:

- годовой объем производимой фракции СПБТ составляет 6,652 тыс. тонн в год,
- плотность СПБТ 0,564 кг/м³,
- годовой объем производимой фракции СПБТ в м³ рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{спбт}} = \frac{6652000}{0,564} = 11\,794\,326,24 \text{ м}^3 .$$

Годовой доход от реализации фракции СПБТ составит:

$$11\,794\,326,24 * 16,10 = 189\,888\,652,48 \text{ руб.}$$

2) Расчет дополнительных затрат на закупку природного газа:

- калорийность природного газа 7600 ккал/ м³;
- калорийность отдувок согласно данных технологического регламента производства изобутан-изобутиленовой фракции 4200 ккал/ м³;
- потери отдувок составляют 6,652 тыс. тонн в год;
- плотность природного газа 0,7 кг/м³;
- годовая потребность природном газе составит:

$$V_{\text{природного газа}} = \frac{4200}{7600} * \frac{6\,652\,000}{0,7} = 5\,251\,578,94 \text{ м}^3 .$$

Годовые затраты на закупку природного газа составят:

$$5\,251\,578,94 * 4,74 = 24\,892\,484,21 \text{ руб.}$$

Таблица 8 - Экономический эффект от реализации технологического решения

№ п/п	Наименование ресурса	Экономический эффект от реализации технологического решения (руб.)
	Реализация СПБТ	189 888 652,48
	Затраты на природный газ	24 892 484,21
	Затраты на ПИР	1 212 710
	Затраты на СМР	2 965 750
Итого		160 817 708,27

Выводы:

1) Фракцию СПБТ можно извлекать из образовавшихся в процессе производства изобутан-изобутиленовой фракции отдувок, без закупки дополнительного дорогостоящего оборудования.

2) Смесь пропан бутановая техническая в основном используется как топливо для автомобилей, и по своим характеристикам превосходит все марки бензинов.

3) Количество выделяемой СПБТ составляет не менее 6652 тыс. т/год (44,6% от массы отдувок).

4) При реализации СПБТ как готовой продукции предприятие может получить дополнительную прибыль в размере 160 817 708,27 руб. в первый год эксплуатации, без учета снижения количества чисток оборудования, использующего топливный газ с большим количеством тяжелых углеводородов.

5) При реализации СПБТ как готовой продукции предприятие может снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду в виде выбросов несгоревших тяжелых углеводородов, за счет использования в качестве топлива природного газа и отсутствия в топливной сети большого количества тяжелых углеводородов.

Заключение

Анализ существующего производства изобутан-изобутиленовой фракции ООО «Тольяттикаучук» показал, что при производстве образуется большое количество отдувок поступающих в топливную сеть предприятия, и используемых в качестве топливного газа.

Проведя анализ существующего производства выделения изобутан-изобутиленовой фракции, сделаны следующие выводы.

Из-за высокой температуры оборотной воды в летний период происходит недостаточная конденсация фракции C_3 , C_4 в т/о Т-435, что приводит к потерям целевых продуктов в топливную сеть.

Снижение количества потерь можно достичь с помощью увеличения частоты вращения вала двигателя, что экономически не оптимально, или снижением нагрузки на реакторные блоки дегидрирования пропана, тем самым уменьшить температуру и повысить плотность газа на входе в компрессор.

Наличие большого количества тяжелых углеводородов в топливной сети неблагоприятно сказывается на работе топливных горелок, и приборов КИП.

Далее был произведен расчет материального баланса существующего производства изобутан-изобутиленовой фракции.

По результатам серии качественных и количественных лабораторных исследований, в отдувках производства изобутан-изобутиленовой фракции были определены компоненты, входящие в состав отдувок и их количество.

Из массовой доли компонентов видно, что в составе газовой смеси преобладает пропан и бутан, что говорит о том, что данную топливную смесь можно применять в качестве сжиженного топлива.

В рамках лабораторных исследований был проведен сравнительный анализ количества компонентов, входящих в состав отдувок, с распространенными сырьевыми ресурсами используемых на производствах

ООО «Тольяттикаучук», а также с товарными продуктами для получения которых не требуется внедрение дополнительного технологического процесса.

Из сравнительного анализа видно, что массовая доля компонентов несконденсированной углеводородной фракции наиболее схожа по составу со смесью пропан-бутановой.

В целях уменьшения потерь при производстве изобутан-изобутиленовой фракции и сжигания целевых продуктов в качестве топлива, а также получения дополнительной прибыли, предлагается не сконденсировавшиеся легколетучие углеводороды и инертные газы из теплообменника Т-432 перенаправить в пропановый конденсатор Т-435, из которого конденсат фракции C_3 , C_4 будет стекать в емкость Е-465 через сепаратор О-445/3. Из емкости Е-465 фракция C_3 , C_4 откачивается в отделение Д-12 ТЭС для дальнейшей переработки или реализации как готовой продукции.

Далее был рассчитан материальный баланс на 1 тонну изобутилена после внедрения предложенного технического решения и экономический эффект от реализации предложенных мероприятий.

В результате внедрения предложенного технического решения на производстве изобутан-изобутиленовой фракции предприятия ООО «Тольяттикаучук» возможно выделять СПБТ в количестве не менее 6,652 тыс. т/год (44,6% от массы отдувок). При реализации СПБТ как готовой продукции предприятие может получить дополнительную прибыль в размере 160 817 708,27 руб. в первый год эксплуатации, без учета снижения количества чисток оборудования использующего топливный газ с большим количеством тяжелых углеводородов, а так же снизить антропогенную нагрузку на окружающую среду в виде выбросов несгоревших тяжелых углеводородов, за счет использования в качестве топлива природного газа и отсутствия в топливной сети большого количества тяжелых углеводородов.

Список используемой литературы

1. Винник М. И., Образцов П. А. Изучение кинетики реакции дегидратации трет-бутанола импульсным газохроматографическим методом. «Кинетика и катализ», 2015. вып. 1. С. 239-243.
2. ГОСТ 33012-2014 (ISO 7941:1988) Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии.
3. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена, Л. : Гостоптехиздат, 1962. 363 с.
4. Заявка №96111390/04 РФ. Способ выделения изобутилена // Шаронов К. Г., Рожнов А. М и др. (РФ).
5. Патент №1132787А ФРГ. Способ получения изобутилена // Обенаус Ф., Гревинт Б. и др. (ФРГ).
6. Патент №2083541 РФ. Способ выделения изобутилена из углеводородной фракции C_4 // Письман С. С., Далин М. А. и др. (РФ).
7. Патент №2083541 РФ. Способ получения изобутилена из метил - или этил- трет- бутилового эфира // Павлов С. Ю., Карпов Н. Л. и др. (РФ).
8. Патент №5010201/04 РФ. Метод дегидрирования изобутана // Миракла И. (РФ).
9. Патент №516667 РФ. Способ получения изобутилена // Усенко М. И., Гусейнов М. М. и др. (РФ).
10. Патент №540855 РФ. Способ получения изобутилена // Гусейнов М. М., Мухаглинский Ф. Ф. и др. (РФ).
11. Патент №6242661 США. Способ отделения изобутилена от Н-бутиленов // Adams J. R. (США).
12. Патент №667538 РФ. Способ получения изобутилена высокой концентрации // Гусейнов М. М., Мухаглинский Ф. Ф. и др. (РФ).
13. Пилипенко И. Б., Балашов М. И., Львов С. В. Некоторые физико-химические исследования реакции гидратации изобутилена в жидкой фазе на

катионообменных смолах. «Промышленность СК», М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2016. №6. С. 4-7.

14. Писаренко Ю. А., Балашов М. И. Математическое моделирование химического равновесия системы ТМК- вода- изобутилен в жидкой фазе. «Промышленность СК», М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2009. №6. С. 2-4.

15. Смесь Пропан-бутан техническая. [Электронный ресурс] : URL: <https://neftopt.ru/szhizhennye-uglevodorodnye-gazy/smes-propan-butan-tekhnicheskaja/> (дата обращения: 19.04.2020).

16. ТакиямаЙосихиро. Исследование прямого синтеза изобутилена и бутана // KyushudaigakuKogakuShuho=TechnolRepotsKyushuUniv.- 2015-71 №4 С.340-342 Япон.

17. Чаплиц Д. Н., Бубнова И. А., Пилипенко И. Б., Кисилева Н. Н. Сопоставительные аналитические обзоры. «Промышленные методы выделения изобутилена». М. : ЦНИИТЭнефтехим. 2014.

18. Чаплиц Д. Н., Пилипенко И. Б., Балашов М. И., Львов С. В. Исследование жидкофазной гидратации изобутилена на катионообменных смолах в присутствии растворителя и эмульгатора. «Промышленность СК». М. : ЦНИИТЭнефтехим. 2014. №6. С. 3-5.

19. Юрченко И. Е., Максименко А. М., Чаплиц Д. Н. Состояние и перспективы производства высококонцентрированного изобутилена. «Промышленность СК». М. : ЦНИИТЭнефтехим. 2013. №10. С. 2-4.

20. Dangwala S., Liua R., Gaikwadb S., Hanb S, Kim S-J. Zeolite membrane reactor for high-temperature isobutane dehydrogenationreaction: Experimental and modeling studies // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2019.

21. Gehre M., Guo Z., Rothenberg G., Tanase S. Sustainable Separations of C₄-Hydrocarbons by UsingMicroporous Materials // ChemSusChem. 2017. № 10. pp. 3947 –3963.

22. Hahn. What is the Percentage of Propane and Butane in LPG Gas Mixture - Which Gas is Present in LPG // Elgas. 2019

23. Krieck M., Günther M., Pischinger S., Kramer U. Effects of LPG Fuel Formulations on Knock and Pre-Ignition Behavior of a DI SI Engine // SAE International Journal of Engines. 2016. №. 9(1), pp. 237-251.

24. Synák F., Čulík K., Rievaj V., Gaňa J. Liquefied petroleum gas as an alternative fuel // Transportation Research Procedia. 2019. pp. 527–534.

Приложение А

Материальный баланс существующего производства

Таблица А.1 - Материальный баланс существующего производства на 1 тонну изобутилена

Балансовые потоки Наименование компонентов	1		2		3		4		5		6		7		8	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Изобутан	1235	100	21,69	100					5,42	100	3,61	100				
Изобутилен															1000	100
Кокс (С)					18,08	100										
СО							13,56	7,98								
СО ₂							7,23	4,25								
С							37,96	22,34								
С ₂							10,85	6,39								
С ₃							100,33	59,04								
Тяжелые (С ₅ и выше)													16,27	100		
Итого:	1235	100	21,69	100	18,08	100	169,93	100	5,42	100	3,61	100	16,27	100	1000	100

Приложение Б

Материальный баланс после внедрения предложенного технического решения

Таблица Б.1 - Материальный баланс на 1 тонну изобутан-изобутиленовой фракции, после внедрения предложенного технического решения

Балансовые потоки Наименование компонентов	1		2		3		4		5		6		7		8		9	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Изобутан	1235	100	21,69	100					5,42	100	3,61	100						
Изобутилен															1000	100		
Кокс (С)					18,08	100												
СО							13,56	14,40										
СО ₂							7,23	7,68										
С							21,03	22,33									16,93	25,45
С ₂							6,01	6,38									4,84	6,28
С ₃							55,58	59,09									44,75	67,27
Тяжелые (С ₅ и выше)													16,27	100				
Итого:	1235	100	21,69	100	18,08	100	94,14	100	5,42	100	3,61	100	16,27	100	1000	100	66,52	100