

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК

Заведующий кафедрой
органической и экологической
химии, д.х.н,

_____ Т.А. Кремлева
_____ 2020 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

магистра

СПОСОБЫ МОДЕРНИЗАЦИИ И ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения

Колотыгин
Владислав
Сергеевич

Научный руководитель
к.т.н., доцент

Гуров
Юрий
Петрович

Рецензент

Тюмень

2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА	6
1.2. АЛКАНЫ	7
1.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	7
1.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	8
1.5. ОЛЕФИНЫ	11
1.6. НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ	11
1.7. ВЫСШИЕ ОЛЕФИНЫ	12
1.8. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ПУТЕМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА	13
1.9. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ДЕГИДРАТАЦИЕЙ ИЗОБУТИЛОВОГО СПИРТА	14
1.10. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ С4 ФРАКЦИЙ	15
1.11. ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	15
1.12. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ЖИДКОСТНОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНООБМЕННЫХ СМОЛ	17
1.13. КАТАЛИЗАТОРЫ	18
1.13.1 КАТАЛИЗАТОР КДМ	20
1.13.2 КАТАЛИЗАТОР КДИ-М	21
1.13.3 КАТАЛИЗАТОР СПС	23
1.14. СЕКЦИОНИРУЮЩИЕ РЕШЕТКИ В РЕАКТОРАХ И РЕГЕНЕРАТОРАХ	24
1.15. СИСТЕМЫ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ БЛОКОВ ДЕГДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА	25
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	30
2.1. ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ	30

2.2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ	31
2.3. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ	33
2.4. ВЫБОР НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА	36
2.5. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС	38
2.6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ	41
2.6.1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА Р-5	41
2.6.1.1. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС РЕАКТОРА Р-5	41
2.6.1.2. КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА	45
2.6.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕГЕНЕРАТОРА Р-14	50
2.6.2.1. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС РЕГЕНЕРАТОРА Р-14	51
2.6.2.2. КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТ РЕГЕНЕРАТОРА Р-14	55
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	61
3.1. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ДЛЯ ТРЕХ ВИДОВ КАТАЛИЗАТОРА	61
3.2. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕКЦИОНИРУЮЩИЕ РЕШЕТКИ И СИСТЕМЫ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ	64
3.3. ВЫБОР ВАРИАНТОВ МОДЕРНИЗАЦИИ	67
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	69
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	71

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое дегидрирование изобутана играет важную промышленную роль из-за растущего спроса на изобутилен в качестве предшественника для получения оксигенатов, необходимых в переработанном бензине. Классическое дегидрирование, используемое и в настоящее время для получения изобутилена, имеет некоторые недостатки, такие как высокая температура реакции, дезактивация катализатора путем образования кокса и, следовательно, технологическая потребность в регенерации катализатора кислородом воздуха. Данные минусы возможны в случае окислительного дегидрирования экзотермического характера в присутствии кислорода воздуха в реакционной зоне. Катализаторы дегидрирования изобутана представлены различными материалами, представляющие собой оксиды металлов, нанесенные на подложку, различные комплексные соли и природные соединения.

Процесс дегидрирования изобутана и производства изобутилена (входящие в состав производства мономеров) на рассматриваемой установке осуществляется на смеси катализаторов КДМ и ИМ-2201. КДМ более совершенный катализатор, по сравнению с классическим алюмохромовым ИМ-2201[14]. Обладает более высокой механической прочностью на истирание и высокими показателями по конверсии и селективности. При всех преимуществах КДМ, он обладает большим недостатком – повышенное коксообразование на поверхности реактора, что приводит к уменьшению годового пробега установки и остановкам на внеплановый ремонт на очистку от кокса. Данная работа посвящена разработке возможных вариантов модернизации, увеличению межремонтного пробега блоков дегидрирования, анализу проблем, которые препятствуют достижению годового пробега в 8300 часов.

Целью данной работы является изучение возможности повышения годовой производительности существующей установки производства

изобутилена благодаря замене катализатора, секционирующих решеток и систем пылеулавливания.

Задачи, поставленные в данной работе:

1. Анализ литературных данных по рассматриваемым процессам и оборудованию.
2. Анализ проблем действующей установки дегидрирования изобутана и изучение процесса производства изобутан-изобутиленовой фракции и изобутилена.
3. Расчет материальных и тепловых балансов для используемых и предлагаемых катализаторов.
4. Выбор и обоснование предлагаемых модернизаций установки.

Объект и предмет исследования – процессы, происходящие на установке дегидрирования изобутана в изобутилен, и способы их оптимизации.

Новизна исследований - в работе предложены варианты использования новых видов промышленных катализаторов КДИ-М и СПС, а также научно и практически обоснованных вариантов модернизации отдельных элементов установки.

Проект был разработан в операционной системе Windows 8.1 2013 г. и с использованием следующих приложений: Microsoft Office Word 2013, Microsoft Office Excel 2013, MathType 6.0 Equation, Mathcad 15.0.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА

Впервые изобутилен был описан английским ученым-химиком М. Фарадеем. В 1825 г. им был проведен эксперимент, в результате которого был получен изобутилен путем высокотемпературного разложения животных жиров. Получение изобутилен из реакционной смеси трет-бутилового спирта в серной кислоте путем отщепления воды было осуществлено А.М. Бутлеровым в 1868 г., а из сивушных масел изобутилен был получен в 1875 г. А. Вюрцем.

В настоящее время в качестве исходного сырья при получении изобутан-изобутиленовой фракции дегидрированием изобутана используют: фракцию изобутановую различных производителей с содержанием изобутана не менее 97,0 % мас. и н-бутана - не более 2,0 % мас.; возвратную изобутановую фракцию производств МТБЭ и изопрена из изобутилена и формальдегида через ДМД с содержанием изобутилена не более 1,0-14,0 % мас.

«В промышленности синтетического каучука изобутилен используется как мономер для производства бутилкаучука и полиизобутилена, а также для производства изопрена методом конденсации изобутилена с формальдегидом. Изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с неприятным запахом, Изобутилен нерастворим в воде; растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире. Вступает во все реакции, характерные для олефинов; легко полимеризуется в присутствии кислых агентов. Взрывоопасен. Пределы взрывоопасных концентраций с воздухом 1,7-9,0% (об.). При вдыхании оказывает наркотическое действие» [1].

«Основным источником получения изобутилена являются газы нефтедобычи и нефтепереработки, содержащие изобутан и изобутилен. Изобутилен может быть получен дегидрированием изобутана» [2].

«В настоящее время все большее значение приобретают процессы извлечения изобутилена из пиролизных фракций С4. Промышленное выделение изобутилена из фракции С4 осуществляется либо с помощью серной кислоты, либо жидкофазной гидратацией на ионообменных смолах» [3].

На территории бывшего Советского Союза старт производств по дегидрированию изобутана в изобутилен (2-метилпропан) стартовало в 1964 г. на заводах «Синтез-Каучук», в городах Тольятти Волжский. Затем были введены производства изопрена по данному способу в городах Нижнекамске и Чайковском. В 1997 г. введено производство изобутилена в Тобольске. Кроме того, в настоящее время дегидрирование изобутана проводится в Нижнекамске (3 блока модели IV) и в Омске (2 блока модели «Ортофлоу»).

1.2 АЛКАНЫ

«Алканы (также насыщенные углеводороды, парафины) — ациклические углеводороды линейного или разветвлённого строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n+2} . Природные газы добывают с чисто газовых месторождений. Они состоят в основном из метана с небольшой примесью этана, пропана, бутанов, пентанов, а также азота, сероводорода и диоксида азота. Попутные газы добывают совместно с нефтью. При выходе нефти на поверхность газ вследствие снижения давления выделяется из нефти» [4]. Попутный газ, добываемый на месторождениях, поступает на заводы, где в ГФУ происходит разделение на фракции, одной из которых является изобутановая фракция. Изобутановая фракция является сырьем для алкилирования и для производства синтетических каучуков. Получение алкенов путем дегидрирования алканов является основным в промышленности, так как это наименее затратный способ [15]. «В 1970-1980-х годах основной интерес был связан с каталитическим дегидрированием н-бутана до бутена и бутадиена» [16]

1.3 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

«Температура кипения изобутана составляет 12,2 С. Изобутан является газообразным углеводородом. Начиная с изопентана и пентана метановые углеводороды – жидкости. Начиная с C_{16} - C_{17} алканы с прямой цепью – твердые вещества. Температура плавления гексадекана и гептадекана 18,1С и 22,0С соответственно. Температура плавления алканов с прямой цепью повышается с

увеличением числа углеродных атомов в молекуле. При переходе от углеводорода с нечетным числом атомов углерода к углеводороду с четным числом атомов углерода увеличением температур плавления больше, чем при переходе от четного числа атомов углерода к нечетному» [5].

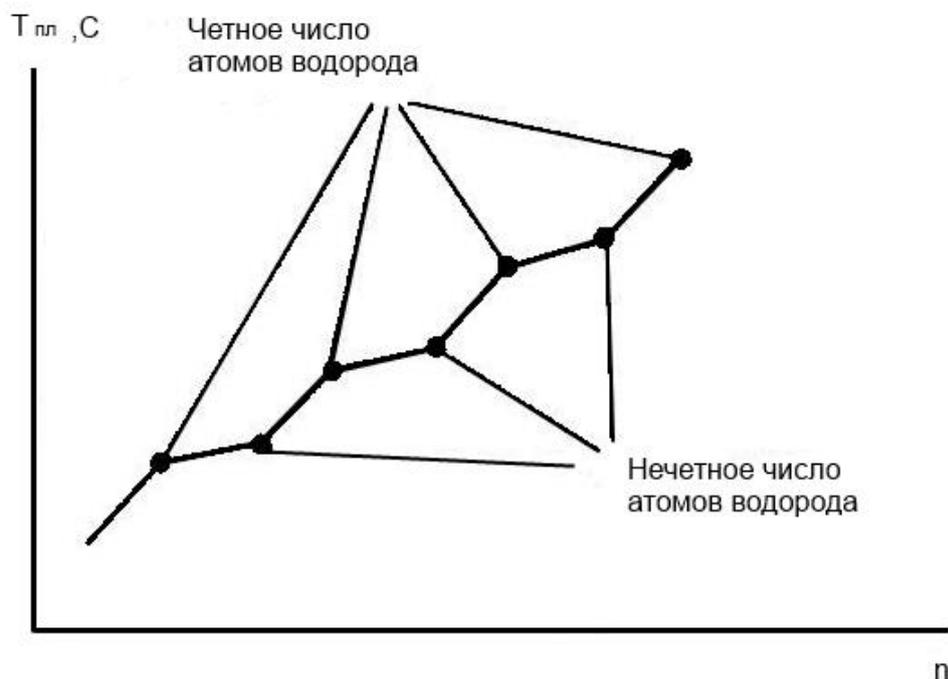


Рисунок 1 – График температуры плавления

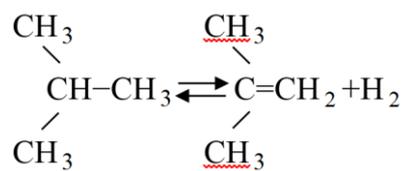
Имеется ряд эмпирических зависимостей, связывающих между собой простые константы метановых углеводородов. Зависимость температуры плавления от числа атомов углерода выражается формулой Патерсона и Кийса:

$$t = 137,8 - \frac{2513}{5,141 + c - y}$$

где c – число атомов углерода, y – коэффициент, равный нулю для углеводорода с четным числом атомов углерода и единице – с нечетным числом.

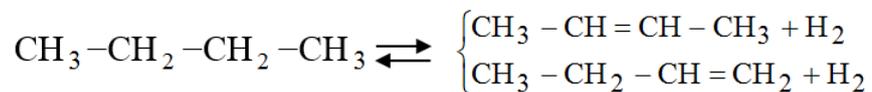
1.4 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основная реакция:

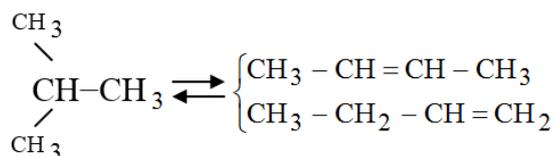
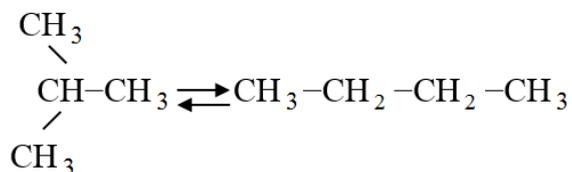


Параллельно протекают следующие побочные реакции:

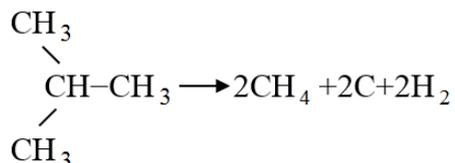
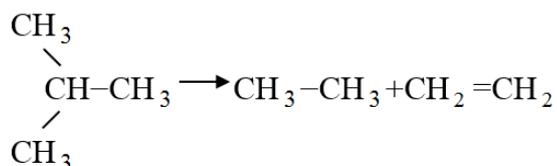
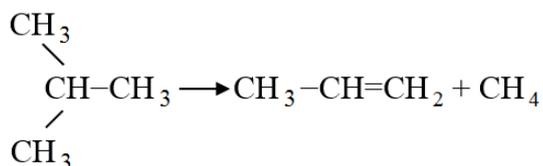
а) реакция дегидрирования бутана в бутилены и бутадиен:



б) реакция изомеризации:



в) реакция крекинга с образованием легкокипящих углеводородов:



«Так же возможно образование тяжелокипящих углеводородов (C₅ и выше) и кокса» [6].

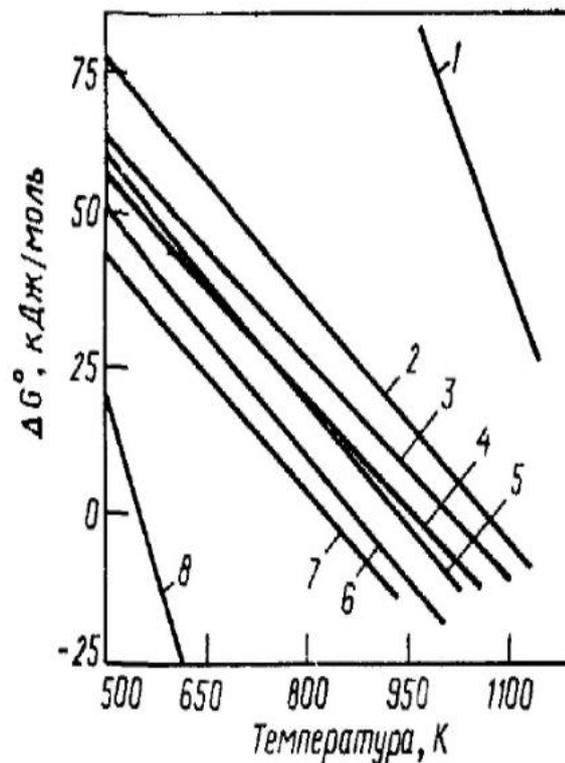


Рисунок 2 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса

Исходя из температурной зависимости изменения энергии Гиббса для реакции дегидрирования изобутана, изображенной на рисунке 2, и используя уравнение $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p$, можно сделать вывод, что при повышении температуры равновесие реакции дегидрирования изобутана будет смещаться в сторону образования изобутилена, однако чрезмерное повышение температуры может привести к разложению изобутана и изобутилена. При понижении температуры ниже оптимальной равновесие сдвигается влево, в сторону образования изобутана. Оптимальная температура процесса $550 \div 600^\circ\text{C}$.

Насыщенные алканы способны только к реакциям замещения, при это обладают низкой реакционной, что заметно в ионных реакциях. При обычных условиях эти углеводороды не вступают в реакцию с серной и азотной кислотой, а наибольшей активностью они обладают в реакциях радикального замещения.

«Работами Ола и сотрудников показано, что в присутствии очень сильных кислот алканы подвергаются различными реакциям, протекающим по ионным механизмам» [5].

1.5 ОЛЕФИНЫ

«Олефины, используемые в качестве исходных веществ для основного органического и нефтехимического синтеза, можно разделить на две основные группы: 1) низшие газообразные и низкокипящие олефины от этилена до пентенов (C₂-C₅) и 2) высшие олефины от C₆ до C₁₂-C₁₈ (главным образом C₇-C₁₅), обычно представляющие собой не индивидуальные вещества, а смеси изомеров и гомологов» [5].

1.6 НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ

Низшие олефины от C₂ до C₄ – газы, а C₅ (пентены) – низкокипящие бесцветные жидкости. Свойства данных углеводородов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства низших олефинов

Олефин	Температура конденсации, С	Критическая температура, С	Критическое давление, МПа	Пределы взрывоопасных концентраций в смеси с воздухом, % (об)
Этилен	-103,7	9,9	4,95	3,0-32
Пропилен	-47,7	91,8	4,47	2,2-10
Бутен-1	-6,3	146,2	3,89	1,6-9,4
цис-Бутен-2	+3,7	157,0	4,02	1,6-9,4
транс-Бутен-2	+0,9	-	-	1,6-9,4
Изобутен	-7,0	144,7	3,85	1,8-9,6
н-Пентены	30-37	-	-	1,3-8,8
Изопентены	20,1-38,6	-	-	1,3-8,8

«Из данных по критической температуре ясно, что этилен можно превратить в жидкость только при низких температурах и высоких давлениях, охладив, например, кипящим аммиаком. Другие газообразные олефины сжижаются под давлением уже при охлаждении водой» [4].

«Низшие олефины создают с воздухом взрывоопасные смеси, поэтому все цеха, которые относятся непосредственно к производству низших олефинов и

их потреблению, относятся по своей пожароопасности к категории А. Что касается токсичности олефинов, то они похожи с насыщенным углеводородам. ПДК в атмосфере производственных помещений такая же, как у соответствующих парафинов» [7].

«Важными отличиями олефинов от парафинов с тем же числом атомов углерода являются более высокая растворимость и способность сорбироваться, обусловленная наличием ненасыщенной углерод-углеродной связи. Олефины лучше, чем парафины, адсорбируются твердыми веществами, поглощаются растворами медноаммиачных комплексов и растворяются в полярных жидкостях, таких как ацетон и фурфурол. Это позволяет выделять их специальными методами, из которых наиболее важное значение приобрела экстрактивная перегонка. Принцип ее состоит в том, что при наличии третьего компонента, имеющего меньшую летучесть и способного к диполь-дипольному взаимодействию или образованию различных комплексов с олефинами, парциальное давление олефинов снижается в большей мере, чем у парафинов. В результате относительная летучесть парафинов, измеряемая отношением давлений насыщенных паров значительно возрастает» [7].

1.7 ВЫСШИЕ ОЛЕФИНЫ

Олефины от C₆ до C₁₈ находятся в жидком состоянии, температуры кипения

	приведены	ниже:
<i>n</i> -C ₆ H ₁₂	63,5—68	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₀ 170—175
<i>n</i> -C ₇ H ₁₄	93,8—98,2	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₄ 213—218
<i>n</i> -C ₈ H ₁₆	121—126	

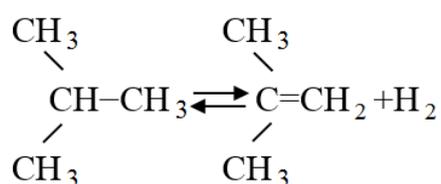
В отличие от нормальных изомеров, олефины с разветвленной цепью кипят при более низких температура.

«Главным методом получения олефинов в промышленности являются процессы расщепления нефтяных фракций или углеводородных газов. Эти процессы можно разделить на две группы: термические (пиролиз и термический крекинг парафинов) и каталитические (каталитический крекинг).

Первые осуществляют для целевого получения олефинов, а вторые – для производства бензина, и олефины получают как побочный продукт. Кроме того, часть олефинов получают дегидрированием соответствующих парафинов, а некоторые олефины – реакциями и взаимного превращения (олигомеризация и диспропорционирование)» [7].

1.8 ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ПУТЕМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Получение изобутилена из изобутана методом каталитического дегидрирования осуществляется по реакции:



Является эндотермичной, имеет тепловой эффект -122 кДж/моль [17].

Этот процесс проводится в условиях, аналогичных дегидрированию н-бутана и н-бутилен [8].

на работу блока дегидрирования оказывают влияние следующие технологические параметры:

- **температура в реакторе** как основная характеристика процесса, по величине которой можно судить об эффективности работы установки и катализатора. Реакция дегидрирования изобутана в изобутилен идет с поглощением тепла и является обратимой. Оптимальной температурой дегидрирования является $570 \pm 10^\circ\text{C}$ в зависимости от производительности по сырью и конструктивных особенностей блоков;

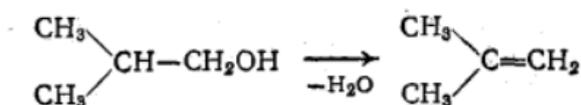
- **давление:** процесс дегидрирования протекает с увеличением числа молекул, т.е. увеличивается объем газообразных продуктов по сравнению с объемом сырья, что требует проведения процесса при минимальном параметре давления с учетом общего гидродинамического сопротивления системы (0,6 атм и менее);

- **время контактирования** определяется как отношение высоты «кипящего» слоя катализатора в реакторе к средней скорости паров сырья. Увеличение времени контактирования при заниженной производительности по сырью приводит к снижению выхода изобутилена за счет протекания побочных реакций: крекинга изобутана, изомеризации и дегидрирования изобутилена с образованием бутадиена, пропилена и др. Уменьшение времени контактирования ниже оптимального приводит к снижению выхода изобутилена за счет уменьшения конверсии сырья вследствие «проскока» сырья через каталитическую зону;

- **объемная скорость**, уменьшение величины которой (снижение производительности по сырью) увеличивает степень превращения изобутана, но снижает избирательность процесса за счет крекинга изобутилена [9].

1.9 ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ДЕГИДРАТАЦИЕЙ ИЗОБУТИЛОВОГО СПИРТА

Получение изобутилена из изобутилового спирта происходит в ходе каталитической дегидратации. В качестве катализатора используется активная окись алюминия. Процесс дегидратации (отщеплении воды) выглядит следующим образом: пары спирта проходят над катализатором при температуре 360-370 С и избыточном давлении 3-4 атм и далее происходит процесс отщепления воды. Изобутилен образуется по реакции

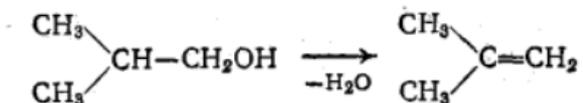


В составе изобутилена, полученного в ходе дегидратации, может содержаться до 2% (масс) н-бутиленов

Большим минусом производства изобутилена данным способом является высокая себестоимости получаемого продукта, поскольку само сырье, необходимое для проведения данного процесса, обладает высокой стоимостью, поэтому в промышленности широко не представлен.

1.10 ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ С4 ФРАКЦИЙ

Выделение изобутилена из фракций С4 углеводородов происходит благодаря взаимодействию с серной кислотой или фенолами, жидкостной гидратацией в присутствии катионообменных смол.

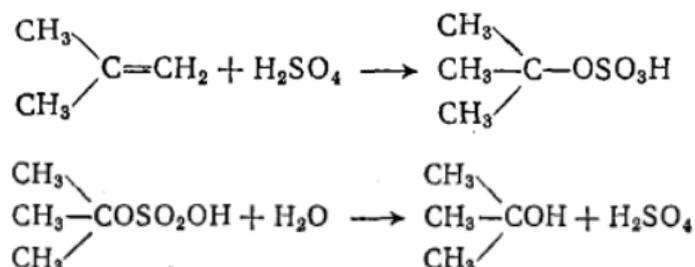


Также выделение изобутилена из С4 фракции возможно очисткой изобутилена с применением молекулярных сит.

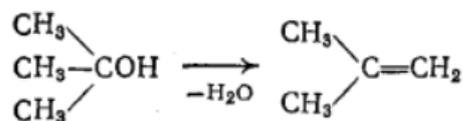
1.11 ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА С ПОМОЩЬЮ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Российский химик А.М. Бутлеров в 1873 году провел опыт, в результате которого показал, что в результате взаимодействия изобутилена с разбавленной серной кислотой (55 – 65 %), на выходе получают полимеры изобутилена или изобутилсерная кислота. Получение какого-либо из этих продуктов зависит от температуры реакции.

При низких температурах образуется изобутилсерная кислота, которая при разбавлении водой легко вступает в реакцию гидролиза и образуется триметилкарбинол (ТМК):



При достаточно высокой концентрации серной кислоты в самом реакционном растворе, то вместе с реакцией гидролиза будет также проходить реакция дегидратации триметилкарбинола, что даст в итоге выделение изобутилена:



При реакции разбавленной серной кислоты и изобутилена было выявлено, что при концентрациях первой от 41 до 60%, протекает прямая гидратация и в результате получается третичный изобутиловый спирт. Но при реакции концентрированной кислоты с изобутиленом, получается изобутилсерная кислота. Для протекания обоих данных процессов, требуется средняя концентрация кислоты.

В ходе исследований установлена зависимость поглощения других углеводов помимо изобутилена. Так при увеличении концентрации серной кислоты, в пределах от 45 до 70%, увеличивается возможность поглощения других углеводов, и напротив, с уменьшением концентрации снижается поглощение. Еще одним фактором, влияющий на взаимодействие углеводов с серной кислотой, является температура. Повышение температуры приводит к развитию процессов полимеризации, оптимальным температурным диапазоном для извлечения изобутилена, является диапазон от 10 до 30 С.

Абсорбция изобутилена 65 %-ной серной кислотой на холоде протекает практически количественно. В диапазоне температур от -10 до +10 С потери изобутилена в результате полимеризации невелики, практически незначительны. При более высокой концентрации серной кислоты возможно образование полимеров. Чтобы избежать данного процесса, необходимо проводить охлаждение реакционной смеси.

Реакция С4 углеводов с серной кислотой является поверхностной и протекает в тонком слое. Достижение наилучшего поглощения изобутилена серной кислотой происходит в результате интенсивного перемешивания смеси реагирующих веществ.

В процессе нагрева, изобутилсерная кислота разлагается, что приводит к выделению свободной серной кислоты и полимеров – ди и триизобутилена.

Возможно получение чистого изобутилена путем нагрева изобутилсерной кислоты, но при этом параллельно должна осуществляться дегидратация. Данный процесс трудноосуществим, так как для успешного проведения

данного процесса необходимо точное соблюдение следующих условий – температура и разбавление. Поэтому на первом этапе производят выделение третичного ТМК, а на втором, после очистки, происходит дегидратация в изобутилен.

При гидролизе изобутилсерной кислоты возможны нежелательные побочные эффекты – частичная гидратация триметилкарбинола, полимеризация полученного изобутилена. Во избежание данных эффектов необходимо удалять триметилкарбинол из кислой реакционной смеси, путем обработки изобутилсерной кислоты избытком паром, что даст быстрый выход паров триметилкарбинола из реакционной смеси.

Недостаток данного метода является необходимость в нейтрализации или разбавлении серной кислоты при выделении из нее триметилкарбинола. Это довольно-таки дорогостоящий процесс, поскольку требуется теплообменная аппаратура, обладающая высокой коррозионной стойкостью к горячей разбавленной серной кислоты, так как в процессе требуется концентрирования обработанной кислоты.

1.12 ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА ЖИДКОСТНОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Жидкостная гидратация в присутствии катионообменных смол является новым способом извлечения изобутилена, который дает высокую степень чистоты получения изобутилена.

В настоящее время все чаще и чаще в качестве катализатора процесса используются ионообменные смолы. Плюсами, по сравнению с другими видами катализатора, являются: нерастворимость, низкий расход катализатора, высокая степень чистоты конечного продукта, большая удельная поверхность активного элемента. Наиболее подходящими смолами являются смолы, полученные на основе полистирола с дивинилбензолом. Данные смолы обладают самой наивысшей термической и химической стойкостью, а также

высокой обменной емкостью, по сравнению с другими. Все эти плюсы позволяют получить изобутилен высокой чистоты.

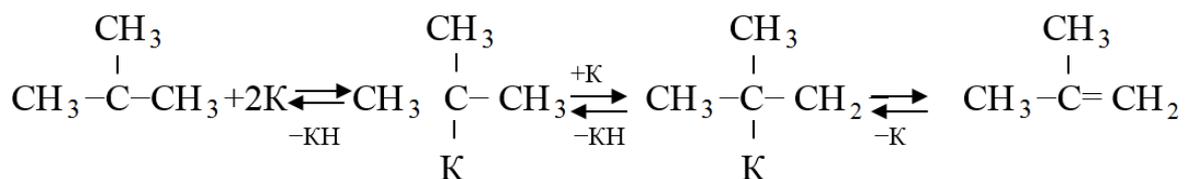
Получение изобутилена высокой степенью чистоты возможно в результате процесса дегидратации водного раствора триметилкарбинола на катионообменных смолах. Данный процесс протекает на 100%.

1.13 КАТАЛИЗАТОРЫ

Наиболее распространённые катализаторы для дегидрирования изобутана – оксиды металлов VI группы, а именно оксид хром с поверхностно нанесенным оксидом алюминия

«Общий объем получения олефинов, синтезируемых методами дегидрирования, в России в докризисный период (2005—2007 гг.), составлял 600—700 тыс. т/год. Больше чем половина химического рынка промышленных катализаторов дегидрирования парафиновых углеводородов C3–C5 в мире приходится на системы Cr₂O₃ /Al₂O₃» [18, 19, 20].

Механизм процесса дегидрирования изобутана на алюмохромовом катализаторе основан на взаимодействии изобутана с активными центрами катализатора. Дегидрирование идёт через элементарные стадии образования и разрушения поверхностного радикала.



где: К – активный центр катализатора.

Предложено следующее кинетическое уравнение процесса:

$$-\frac{dC_1}{dt} = k \frac{C_1}{C_2^{0,5}} \left(1 - \frac{C_2 * C_3}{C_1 * K_c} \right)$$

где k_1 – константа скорости реакции образования поверхностного радикала на катализаторе;

C_1 – концентрация изобутана;

C_2 – концентрация изобутилена;

C_3 – концентрация водорода;

K_c – константа равновесия;

Из уравнения следует, что реакция дегидрирования изобутана тормозится продуктами реакции, причём концентрация изобутилена влияет сильнее чем концентрация образовавшегося водорода, а так же по мере приближения к условиям равновесия скорость реакции снижается.

Наиболее активна аморфная форма оксида трехвалентного хрома Cr_2O_3 , содержащая некоторое количество соединений шестивалентного хрома. Для повышения активности, прочностных свойств и других показателей в катализатор вводят микроколичества соединений других металлов. В каждом конкретном случае это является ноу-хау производителя и предприятия, использующего такой тип катализатора и / или смесей. В промышленности дегидрирование изобутана проводят как в стационарном, так и в подвижном слое катализатора при 823-893 К. Применяемый в процессе алюмохромовый катализатор отравляется водой, щелочью, серой и кислородсодержащими веществами. Поэтому требования к сырью по содержанию этих компонентов очень высокие.

В процессе дегидрирования активной формой катализатора является форма Cr_2O_3 , которая при реакции восстанавливается до CrO_3 . В реакторе катализатор постепенно покрывается «углистыми» отложениями (коксом), в результате чего понижается его активность.

При регенерации катализатора в регенераторе коксовые отложения выгорают, а в результате окисления Cr^{+3} до Cr^{+6} катализатор восстанавливает свои каталитические свойства с небольшой потерей эффективности от первоначального уровня. Это, а также унос с контактным газом определяют необходимость дополнительного периодического ввода в систему определенного количества «свежего» катализатора. Массовая доля Cr^{+6} в окисленном катализаторе должна быть не менее 0,45%, что является показателем качества катализатора (например, для ИМ-2201), циркулирующего в системе, и показателем общего процесса регенерации. Чтобы повысить активность и избирательность

катализатора, проводится его предварительная подготовка перед поступлением в реактор. Подготовка (или регенерация) заключается в восстановлении оксидов CrO_3 в Cr_2O_3 и десорбции продуктов восстановления, в том числе воды. Массовая доля CrO_3 в катализаторе после восстановления должна быть не более 0,2%. Восстановление проводится углеводородным газом. Скорость подготовки повышается с увеличением молекулярного веса газа, так как при этом образуется меньше паров воды, у более тяжелых углеводородов лучше десорбционная способность.

Разработанный и производимый с 2000 года катализатор марки АОК-73-21, использовали в смеси с катализатором ИМ-2201. Он хоть и обладал большей механической прочностью и активностью по сравнению с ИМ-2201, однако не нашел широкого промышленного применения из-за недостатков его гидродинамических характеристик и из-за нестабильной воспроизводимости фазового и химического состава носителя – флешпродукта Ачинского глиноземного комбината. Содержание не 15 разложенного гиббсита во флешпродукте может достигать до 20–35 масс.%, что значительно ухудшает характеристики катализатора [21, 22].

Авторы работы [22] решили данный недостаток путем прокаливания носителя при 550°C . Однако это дало другой отрицательный эффект – сложность приготовления данного катализатора. Приемником АОК-73-21 стал катализатор КДМ [20, 23], который лишился недостатков предшественника.

1.13.1 КАТАЛИЗАТОР КДМ

Катализатор КДМ является разработкой ИК СО РАН совместно с ЗАО «Алтайлюминофор», где за счет оптимизации условий получения и состава катализатора на основе фундаментальных исследований с применением комплекса физико-химических методов состояния нанесенных оксидных соединений хрома и определения их роли в реакции дегидрирования $\text{C}_3\text{-C}_5$ парафинов удалось решить ряд проблем [24]. Помимо этого, к началу осуществления данных исследований была разработана новая технология – технология «Цефлар». Данная технология заключается в синтезе

алюмооксидных носителей с использованием метода центробежной термической активации (ЦТА) гиббсита [25]. В частности, точное определение структуры катализатора позволило определить содержание несвязанного с носителем Cr^{+6} и дисперсных частиц Cr_2O_3 , а введение добавок, взаимодействующих с оксидом хрома, позволило улучшить связывание Cr_2O_3 с носителем. Все это позволило производителям ИИФ увеличить выход олефинов, селективность процесса, снизить коксообразование, содержание CO и CO_2 и тем самым значительно уменьшить расход катализаторов. Так, если при использовании одного ИМ-2201 величина расхода около 15-16 кг/т ИИФ, то для смеси снижается до 6-7 кг ИМ- 2201 и 3-3,5 кг КДМ. «Высокий расход ИМ-2201 на тонну продукта заключается в коагуляционной архитектуре микрогранул, в результате чего следует низкая механическая прочность катализатора» [26]. «Большим недостатком является еще и то, что из-за высокого расхода повышается загрязнение окружающей среды пылью, содержащей соединения шестивалентного хрома» [10].

Следует отметить, что для получения концентрированного изобутилена (так называемый полимеризационной чистоты - содержание основного вещества более 99,95%) используются различные способы и один из них - выделение на ионообменных катализаторах (КУ-2ФПП, «Amberlyst» и др.) - основан на обратимой реакции взаимодействия изобутилена с водой. Такая технологическая схема включает в себя достаточно много узлов. Помимо гидратации и дегидратации, это отгонка ИИФ от триметилкарбинола, разделение возвратной ИИФ от триметилкарбинола и димеров, отмывка димеров от *трет*-бутанола, отгонка фракции C_4 от раствора триметилкарбинола, отмывка изобутилена от спирта, компримирование изобутилена, ректификация изобутилена-сырца от углеводородов C_5 , азеотропная осушка изобутилена-ректификата и прочие вспомогательные узлы.

1.13.2 КАТАЛИЗАТОР КДИ-М

Дегидрирование низших парафинов в псевдоожигенном слое микросферического алюмохромового катализатора является основным способом получения C₄—C₅-олефинов, используемых в производстве полимерных материалов (пластмасс, синтетических каучуков и волокон), высокооктановых добавок к топливу, растворителей и других продуктов органического синтеза. Эксплуатационные и экономические показатели процесса дегидрирования низших парафинов в псевдоожигенном слое зависят не только от характеристик катализатора (активность, селективность) и термодинамических условий (температура, давление), но и от гидродинамики псевдоожигенного слоя в реакторном блоке. Последняя в свою очередь определяется комплексным воздействием технологических параметров процесса, структурно-механических свойств и гранулометрического состава катализатора. Базовым катализатором процесса дегидрирования низших парафинов в псевдоожигенном слое является катализатор марки ИМ-2201 [27], разработанный в 1960-х гг. и получаемый по технологии распылительной сушки суспензии гидроксида алюминия, каолиновой глины, хромовой кислоты, гидроксида калия и жидкого калиевого стекла [28, 29, 30]. Особенности технологии таковы, что в микрогрануле ИМ-2201 между формирующими ее агрегатами создаются контакты коагуляционного типа, обуславливающие низкую механическую прочность катализатора [26]. В свою очередь это приводит к его высокому расходу на единицу получаемого олефина и существенному загрязнению окружающей среды пылью, содержащей соединения шестивалентного хрома. Поэтому более перспективными являются высокопрочные микросферические алюмохромовые катализаторы, получаемые методом пропитки готового алюмооксидного носителя растворами активного компонента, промотора и модификатора. К системам пропиточного типа относятся катализаторы марок АОК-73-21 [31], КДМ [32], СПС [33, 20], ИМ-2201 П [34], КДИ [35, 36] и его модифицированный аналог КДИ-М [37]. Принципиальное различие данных катализаторов заключается в технологии получения носителя. Например, катализаторы марок АОК-73-24 и КДМ

получают на основе продуктов термохимической (ТХА) [38, 39] и центробежно-термической активации (ЦТА) гиббсита [32, 40] соответственно. Данные катализаторы характеризуются более высокой активностью по сравнению с ИМ-2201 [32, 34, 14] и уже длительное время эксплуатируются в промышленности, способствуя значительному снижению расходной нормы катализатора [32]. В катализаторе КДИ и его усовершенствованном аналоге КДИ-М используется носитель, получаемый методом последовательной термогидротермальной обработки гиббсита [35, 36]. Ранее в работах [41, 42] был проанализирован опыт использования катализатора КДИ в смеси с ИМ-2201 на промышленных установках дегидрирования изобутана. Данная статья является продолжением работ по модифицированию и промышленной эксплуатации катализатора КДИ. В статье представлены результаты опытно-промышленных испытаний его усовершенствованного аналога — модифицированного катализатора марки КДИ-М при его совместной загрузке с ИМ-2201 в реакторный блок дегидрирования изобутана на ПАО «Нижекамскнефтехим».

1.13.3 КАТАЛИЗАТОР СПС

Последние исследования НИИ «Ярсинтез» по формированию свойств катализаторов, а также их испытанию, привели к созданию нового вида катализатора СПС, который также является алюмохромовым, но обладает более высокими износостойкими показателями и высокоэффективнее по сравнению с ИМ-2201 [43]. Преимущество СПС перед ИМ-2201 в структуре катализатора. Переход от коагуляционной к кристаллизационной структуре позволил уменьшить скорость разрушения и истирания частиц катализатора, что наглядно показано на рисунке 3 в сравнении с катализатором ИМ-2201. Это позволило достигнуть расхода катализатора не более 1,5 кг/т изобутилена [11].

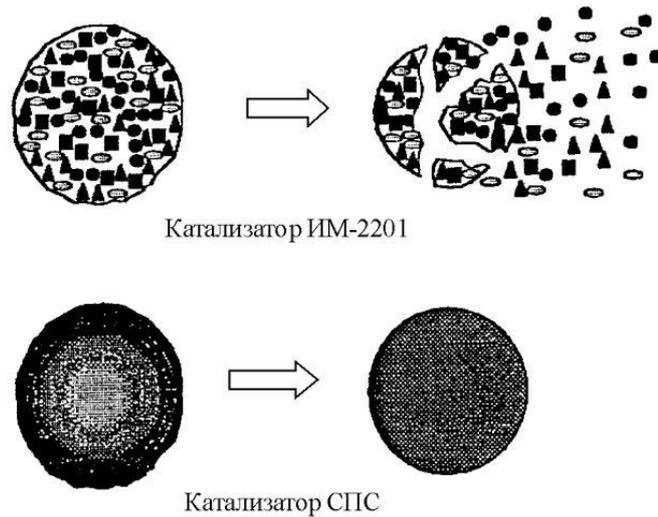


Рисунок 3 – Разрушение или истирание катализаторов разных типов в системе дегидрирования

Продолжительные исследования катализатора показали его высокую стабильность. На рисунке 4 можно увидеть, что спустя 12000 часов работы конверсия не уменьшилась ниже 50%.

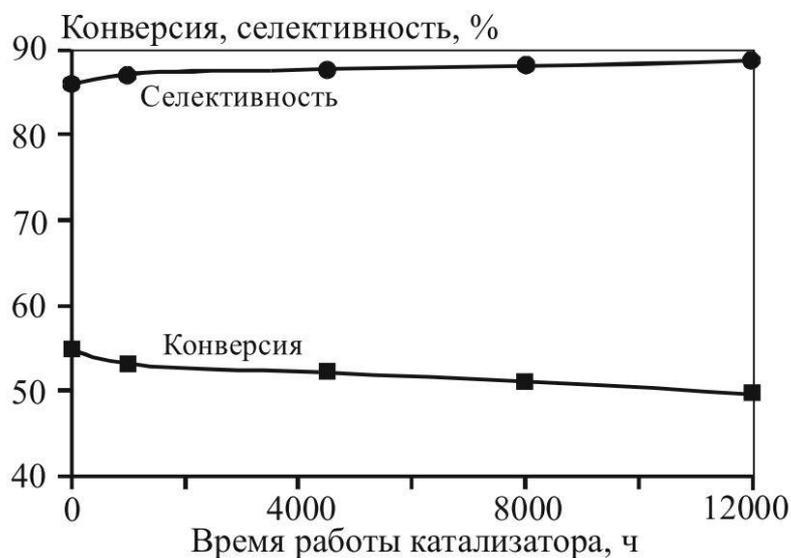


Рисунок 4 – Результаты длительных испытаний катализатора СПС в процессе дегидрирования изобутана

1.14 СЕКЦИОНИРУЮЩИЕ РЕШЕТКИ В РЕАКТОРАХ И РЕГЕНЕРАТОРАХ

Развитие технологий по расчету и постройке реакторов дегидрирования в кипящем слое привели к тому, что установка секционирующих решеток в

реакторном блоке и в блоке регенератора позволили повысить качество процесса. На данный момент, описанные в литературе экспериментальные данные по секционирующим решеткам, относят к 60-м и 70-м года прошлого века. Это, к сожалению, мало относится к настоящим реальным условиям проведения процессов дегидрирования. Если раньше эксперименты относились к старым видам катализаторов крупных фракций 100-350 мкм, то сейчас используются мелкодисперсные катализаторы широкого гранулометрического состава ($d_{cp}=40-70$ мкм). В работе [12] описываются результаты исследований обратного перемешивания катализатора на секционирующих решетках.

Исследования проводились на установке ползаводского масштаба мощностью ~2000 тонн олефинов в год, которая максимально приближена к существующим заводским установкам. Использование оптимизированных решеток привело к получению более равномерных профилей распределения температуры по высоте кипящего слоя, более равномерного распределения катализатора по секциям, что обеспечивает предпочтительные условия для осуществления процессов дегидрирования режима вытеснения по катализатору и газу при противотоке фаз. Данное мероприятие позволило достигнуть увеличения селективности в процессах дегидрирования на ~5% (по массе) по сравнению с показателями, полученными в этом же реакторе при сопоставимых условиях, но с используемыми в промышленности одинаковыми секционирующими решетками [12].

1.15. СИСТЕМЫ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ БЛОКОВ ДЕГДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Использование ИМ-2201 широко распространено в нефтехимической промышленности, поскольку данный тип катализатора использовался в подавляющем большинстве производствах получения изобутилена и продолжает использоваться до сих пор. Но при всей дешевизне данного катализатора, он обладает большим минусом – большой расход катализатора и его низкая механическая прочность. Низкая эффективность действующих

систем пылеулавливания не удовлетворяет возрастающим с каждым годом требованиям по снижению расхода катализатора и улучшения экологии.

«В работе [13] команда из НИИ «Ярсинтеза» представила результаты исследований, которые направлены на разработку более эффективных и эрозионно стойких циклонных систем пылеулавливания по сравнению с существующими для реконструкции действующих и проектирования вновь создаваемых блоков дегидрирования парафиновых углеводородов».

«Исследования показали целесообразность отказа от однотипных циклонов для двухступенчатых компоновок, необходимость применения на второй ступени более эффективных моделей, предпочтительно циклонов со спиральным входом и плоской крышкой, имеющих большую степень очистки и меньший абразивный износ» [13].

«Для испытаний были выбраны широко распространенные в промышленности циклоны ЦН-15+ЦН-15 и предлагаемые НИИ «Ярсинтез» ЦПКИ+СКЦН для внутренних систем пылеулавливания, расположенных в купольной части реактора и регенератора» [13].

Выбранная НИИ «Ярсинтез» компоновка циклонов содержит в себе эрозионно стойкие циклоны средней и повышенной эффективности. Благодаря выбору правильных пропорций гидравлических сопротивлений и разрежений в пылеспускных стояках используемых циклонов исходя из условия предотвращения подсосов газа через них.

«Установлено, что в системе ЦН-15+ЦН-15 степень очистки 2-й ступени не превышает 25%, а его доля в улове пыли меньше 1,5%. Для системы ЦПКИ+СКЦН данные показатели равны 60% и 6,4%» [13]. Это показано на рисунке 5.

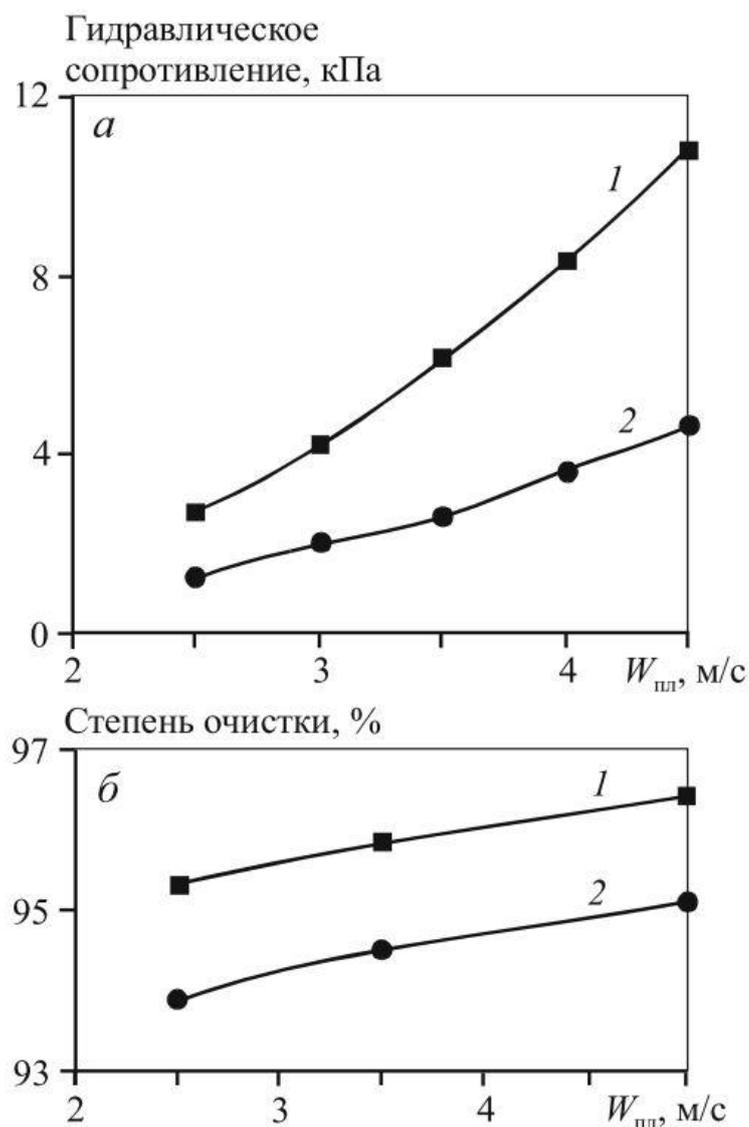


Рисунок 5 – Зависимость гидравлического сопротивления (а) и степени очистки газа (б) двухступенчатой компоновки циклонов от скорости газа в плане циклонов. 1 – ЦПКИ+СКЦН, 2 – ЦН-15+ЦН-15

«На рисунке 6 представлены результаты сравнительных испытаний одного из опытных нетиповых циклонов, конструкция которого НИИ «Ярсинтез» разрабатывалась специально для работы в качестве 3-й ступени пылеулавливания, и эффективного типового циклона СЦН-40» [13].

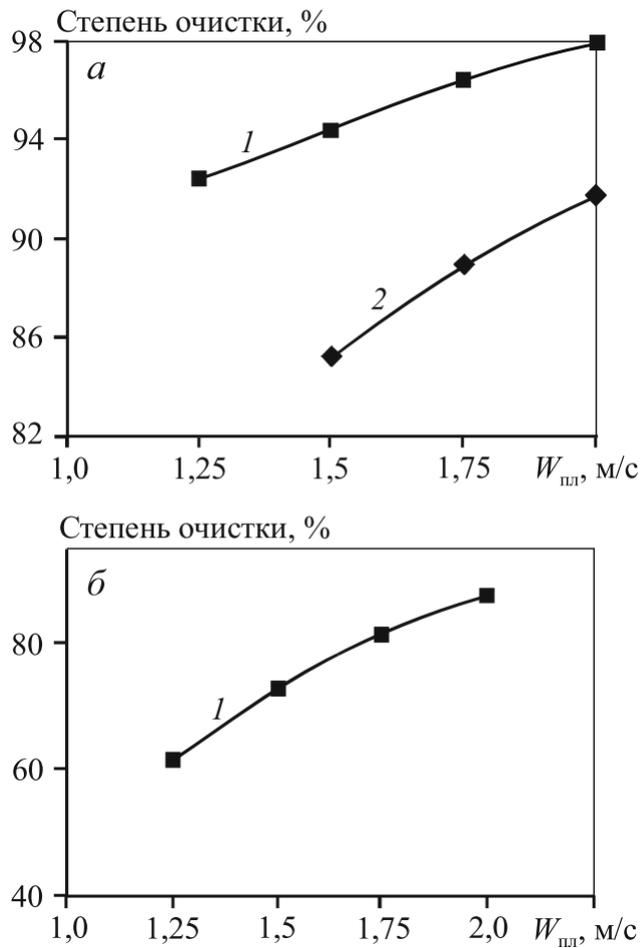


Рисунок 6 – Зависимость степени очистки от скорости газа в плане циклона. 1 – опытный циклон, 2 – СЦН-40. а) частицы размеров 10 мкм, б) частицы размером 5 мкм и менее

Данные графиков показывают, что при использовании 3-й выносной ступени пылеулавливания удается добиться высокой степени очистки. Для частиц 10 мкм степень очистки составляет до 98 и до 89% для частиц 5 мкм и менее.

На рисунке 7 приведена принципиальная схема системы пылеулавливания блока дегидрирования.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ.

На рассматриваемой установке используется схема дегидрирования изобутана в кипящем слое катализатора. Данная схема имеет преимущества перед системами с неподвижным катализатором:

- 1) Лучший контакт фаз, благодаря огромной поверхности мелкозернистого катализатора; более лёгкий доступ к внутренней поверхности мелких частиц, и, следовательно, пониженное диффузионное сопротивление, которое ограничивает скорость процесса;
- 2) Повышенный коэффициент теплопередачи, облегчающий проведение эндо- и экзотермических реакций;
- 3) Высокая скорость теплопередачи и равномерное температурное поле, практически исключающее возможность перегревов;
- 4) Возможность перемещения больших количеств твёрдого материала, что позволяет осуществлять непрерывный процесс с применением катализатора, быстро теряющего активность и требующего периодической регенерации;
- 5) Возможность проведения процесса с меньшим перепадом давления.

На установках, оборудованных реакторами с кипящим слоем, дегидрирование и регенерацию катализатора проводят в отдельных аппаратах. Реактор и регенератор могут быть расположены параллельно или соосно один над другим. Транспортирование катализатора в первом случае осуществляется по двум одинаковым U – образным линиям в потоке катализатора высокой концентрации, а во втором – по прямым транспортным линиям, проходящими внутри аппарата.

Преимущество установок с параллельным расположением аппаратов заключается в более низкой стоимости реактора за счёт снижения его высоты и более высоких выходах целевых продуктов.

Катализатор подаётся по транспортным линиям в верхние части реактора и регенератора, а выводится снизу. Использование секционирующих решеток позволяет повысить эффективность процессов дегидрирования.

Применение таких решёток уменьшает вредное влияние продольного перемешивания реагирующих газов, улучшает селективность процесса и устраняет вибрацию аппарата, которая имеет место при высоких слоях катализатора из-за проскока крупных пузырьков газа. Секционирующие решётки провального типа выполняются в виде перфорированных листов или трубного колосника, обладающего более высокой жёсткостью.

Способ достаточно эффективен, надёжен в эксплуатации.

Получение изобутиленовой фракции принято дегидрированием изобутана в кипящем слое смеси катализатора ИМ-2201 и КДМ. Данный процесс разработан НИИ «Ярсинтез» и эксплуатируется в промышленном масштабе на установках дегидрирования мощностью 202 тыс. тонн в год по изобутилену.

Процесс характеризуется низкой энергоёмкостью, невысоким расходом сырья, простотой и гибкостью технологической схемы.

За рубежом разрабатываются процессы дегидрирования изобутана на различных катализаторах: на стационарном и в кипящем слое, под вакуумом с разбавлением паром, с рециркуляцией водорода.

Сравнение показателей по отечественным и зарубежным процессам показывает, что отечественные процессы практически не отличаются от зарубежных, а принятый способ дегидрирования изобутилена является единственным освоенным в производстве и характеризуется: высокой эффективностью, невысоким расходом сырья, простотой и гибкостью технологической схемы.

2.2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Сырьё: изобутановая фракция (свежая) ТУ 38 101 492 – 79 марка А. Данные о составе данной марки приведены в таблице 2.

Состав изобутановой фракции

Углеводородный состав	Норма. В % вес
А) содержание пропана	Не более 1,5
Б) содержание изобутана	Не менее 97
В) содержание бутиленов	Не более 0,5
Г) содержание н-бутана	Не более 2,0
Д) содержание суммы углеводородов C ₅ и выше	Отс.
2. Содержание сернистых соединений В пересчете на серу в % вес.,	Не более 0,005
3. Содержание взвешенной воды	Отс.
4. Содержание щелочи	Отс.

Изобутановая фракция (рецикл.). Состав переменный. Данные по содержанию иных элементов в фракции приведены в таблице 3.

Содержание иных элементов в изобутановой фракции

Содержание изобутилена в % вес.	Не более 0,5
Содержание взвешанной воды	Отс.

Состав о выпускаемой продукции приведен ниже в таблице 4.

Состав выпускаемой продукции

Наименование	% вес.
Водород	1,69
Метан	2,12
Углеводородов C2	0,17
Углеводородов C3	2,5
Изобутилен	40,42
Бутилен	0,45
Бутадиен	0,04
Изобутан	49,86
Бутан	0,42
Углеводородов CO	1,26
Углеводородов CO2	0,79
C5 и выше	0,18
Кокс	1,15
Вода	0,05

2.3. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Технологические схемы цехов дегидрирования и выделения изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ) аналогичны (с незначительными отличиями) и представлены на рисунке 8.

«Сырье - изобутановая фракция - через сепаратор 2 поступает в испарители 5, где испаряется до заданной температуры и давления. Пары сырья после отделения от капель унесенной жидкости перегреваются в змеевике реактора 5 за счет теплоты контактного газа и до более высокой температуры в трубчатой печи 4 за счет теплоты сгорания природного газа. Из печи перегретые пары изобутана поступают в нижнюю часть реактора 5 под распределительную решетку и поднимаются навстречу стекающему вниз по секционирующим ре-

шеткам катализатору, находящемуся в псевдоожиженном состоянии. При контакте с катализатором происходит дегидрирование изобутана. Тепло, необходимое для протекания реакции, подводится с регенерированным горячим катализатором. Регенерированный катализатор вводится в реактор над верхней секционирующей решеткой, отработанный катализатор отводится из нижней части реактора. Контактный газ для снижения температуры и обрыва крекинга углеводородов отдает тепло в змеевике реактора 5, затем очищается от катализаторной пыли в двухступенчатых циклонах, расположенных в верхней части реактора, и направляется на охлаждение в котел-утилизатор 7».

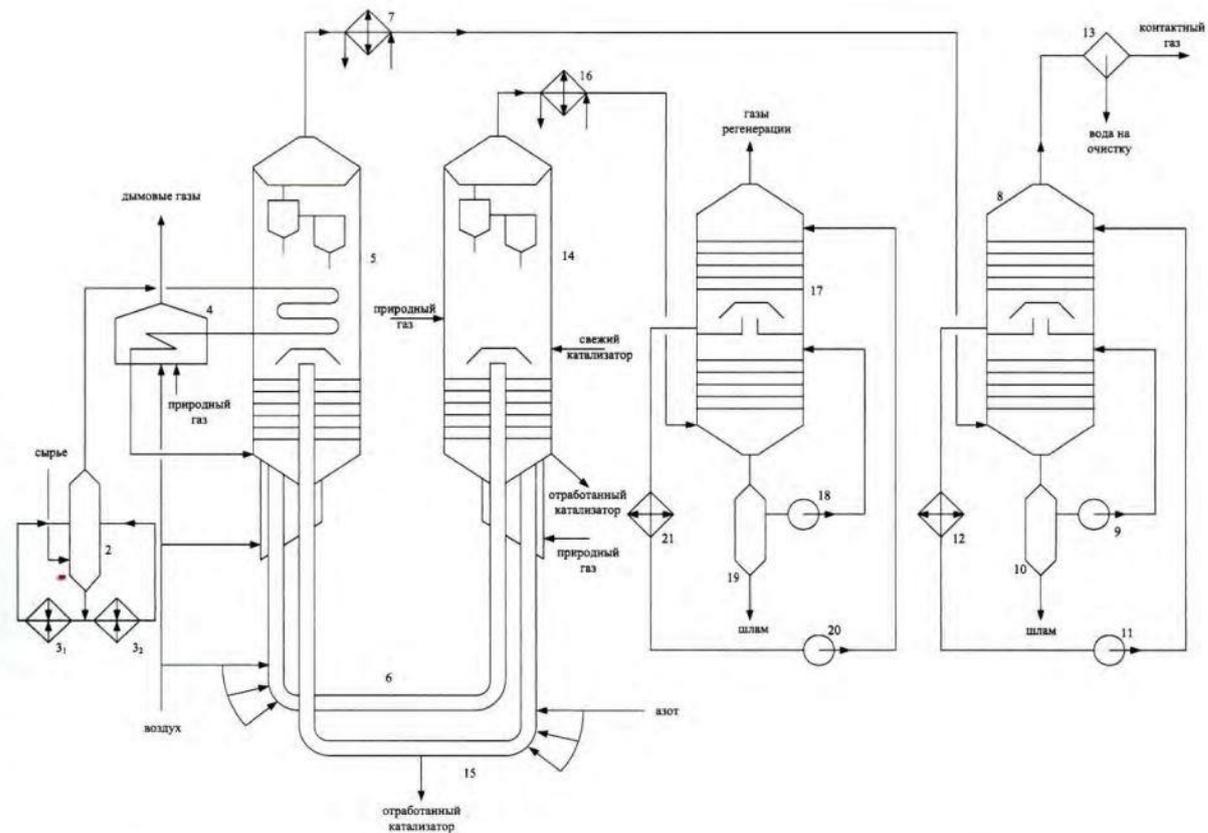


Рисунок 8 - Принципиальная технологическая схема дегидрирования изобутана

«Из котла-утилизатора контактный газ поступает в скруббер 8, где охлаждается до определенной температуры и окончательно освобождается от катализаторной пыли. Скруббер 8 разделен глухой тарелкой на две части. Нижняя часть скруббера орошается циркуляционной водой без предварительного охлаждения, подаваемой насосом 9. В нижней части скруббера накапливается катализаторная пыль, поэтому вода проходит очистку в от-

стойнике 10. Циркуляция воды в верхней части скруббера осуществляется насосом 11 через холодильник 12, где вода частично охлаждается. Из скруббера холодный контактный газ поступает в сепаратор 15, где отделяется от воды, и далее направляется на выделение изобутан-изобутиленовой фракции. Для восстановления активности отработанный катализатор из нижней части реактора через десорбирующий стакан реактора, куда подается инертный газ для удаления с поверхности катализатора адсорбированных углеводородов, по U-образной переточной трубе 6 поступает в регенератор 14 за счет разности давления и за счет подачи воздуха и инертного газа в различные точки переточной линии. Регенерация катализатора проводится воздухом при заданных регламентом установки параметрах. Катализатор, поступающий в верхнюю часть регенератора в псевдоожиженном состоянии, стекает по секционирующим решеткам навстречу потоку воздуха, подаваемому в нижнюю часть регенератора через распределительное устройство.

Тепла, выделяемого при сгорании кокса, недостаточно для обеспечения необходимой температуры катализатора, поэтому в регенератор подается природный газ, для сжигания которого в нижней части регенератора над распределительной решеткой установлены форсунки. Температура в зоне горения регулируется подачей природного газа. В нижней части регенератора имеется восстановительный стакан, переходящий в переточную линию 15, куда подается природный газ для восстановления в катализаторе шестивалентного хрома до трехвалентного. Десорбция продуктов восстановления из пор катализатора осуществляется инертным газом, подаваемым в нижнюю часть восстановительного стакана. Газы регенерации, образующиеся в результате сгорания кокса и топлива, в результате восстановления катализатора проходят две ступени циклонов, расположенных в верхней части регенератора, где отделяется катализаторная пыль. Уловленная в циклонах катализаторная пыль по мере накопления через стояки циклонов ссыпается на верхнюю решетку регенератора. Далее газы регенерации поступают в котел-утилизатор 16, где охлаждаются, и в скруббер 17, где происходят их дальнейшее охлаждение и

полная очистка от катализаторной пыли. После этого газы регенерации сбрасываются в атмосферу. Для дополнительной очистки от катализаторной пыли контактный газ подается в выносные циклоны. По мощности и по отдельным элементам конструкций реакторные блоки отличаются друг от друга. Реакторы и регенераторы оснащены:

- распределителями сырья в нижней части кипящего слоя;
- секционирующими решетками для улучшения массообмена в зоне кипящего слоя и снижения влияния поршневых и канальных эффектов;
- распределителями катализатора для равномерной подачи катализатора в верхнюю часть кипящего слоя;
- циклонами в зоне разбавленной фазы катализатора для улавливания катализатора, и на двух предприятиях установлены дополнительно так называемые выносные циклоны;
- узлами восстановления катализатора (из шести- в трехвалентный) и десорбции продуктов восстановления;
- U-образными катализаторопроводами, по которым движется катализатор: реактор <-> регенератор;
- закалочными устройствами для снижения температуры контактного газа в виде змеевиков, в которых перегревается газообразное сырье перед подачей его в перегревательную печь;
- турбокомпрессорами для компримирования контактного газа.

Реакторы и регенераторы с внешней и внутренней стороны имеют специальную теплоизоляцию. Материалом для основных конструкций обеих аппаратов является нержавеющая сталь» [9].

2.4. ВЫБОР НОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Технология дегидрирования изобутана в изобутилен в кипящем слое давно является актуальной и широкоиспользуемой, поэтому существует необходимость в модернизации производств для приведения установок дегидрирования к современным стандартам с использованием новейших научных достижений. Поскольку работа является аналитически-практической,

то из новых разработок в области промышленных катализаторов для дегидрирования изобутана в изобутилен был выбран катализатор марки КДИ-М. Это сравнительно новый вид катализатора, который в настоящий момент успешно применяется на НХК Нижнекамскнефтехим. Сравнение будет производиться со смесью катализаторов марки ИМ-2201 и КДМ, которая используется на рассматриваемом производстве. Существует еще одна перспективная марка катализатора СПС, разработанная и производящаяся НИИ «Ярсинтез». Её также сравним с данными катализаторами, но стоимость данного катализатора неизвестна, в открытых источниках отсутствует, поэтому по экономической составляющей будут сравниваться только КДИ-М и ИМ-2201.

Таблица 5

Данные катализаторов

Показатели	ИМ-2201 и КДМ	КДИ-М	СПС
Выход изобутилена, %	40	49	54
Селективность, %	86	90	91
Конверсия	46,5	54,4	59,3
Стойкость к истиранию, %	60	77	н/д
Норма расхода на 1 т готовой продукции, кг	7+3,5	11	1,5
Стоимость катализатора в 1 т готовой продукции, руб/т	2175	1900	н/д

Тут стоит добавить, что представленные данные по норме расхода катализаторов КДИ-М и СПС референсные, то есть при улучшении системы пылеулавливания можно добиться снижения расхода катализатора.

Фактические данные по СПС, который используется на заводе в Саудовской Аравии, составляют ВПИ > 48%, ВРИ > 88% [11].

Ниже расчет материального и теплового баланса будет производиться для используемой смеси катализаторов ИМ-2201 и КДМ.

2.5. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС

Целью расчета материального баланса является определение потребности производства в сырье, определение количества промежуточных и побочно образующихся продуктов.

Исходные данные для составления материального баланса процесса дегидрирования изобутана с применением катализатора ИМ-2201:

- | | |
|---|-------|
| 1. Выход изобутилена на пропущенный изобутан | 40% |
| 2. Выход изобутилена на разложенный изобутан | 86% |
| 3. Конверсия изобутана | 46,5% |
| 4. Степень разложения изобутилена,
находящегося в рецикле | 25% |
| 5. Конверсия н-бутиленов | 40% |
| 6. Конверсия н-бутана | 40% |
| 7. Степень разложения бутадиена | 90% |
| 8. Углеводороды C ₃ и C ₅ условно не разлагаются. | |

За период с марта 2018 по март 2019 года установка находилась в простое 35 дней. Из этого получим, что годовое время работы установки составило 7920 часов

Количество i-бутана для обеспечения заданной производительности рассчитаем по формуле:

$$F_{n-C_4H_{10}} = F_{C_4H_8} / \Phi_{C_4H_8} \cdot X_{C_4H_{10}}$$

$X_{C_4H_{10}}$ – конверсия i-бутана, $X_{C_4H_{10}} = 0,47$.

$\Phi_{C_4H_8}$ – селективность, $\Phi_{C_4H_8} = 0,86$.

$X_{i-C_4H_{10}}$ – конверсия n-бутана, $X_{i-C_4H_{10}} = 0,43$.

$$F_{\text{мол}} = F_{\text{мас}} / M_r \cdot T_{\text{эф}} \quad (\text{кмоль/ч})$$

M_r – молекулярная масса = 56.

$F_{\text{мас}}$ – содержание химически чистого бутилена (кг/ч)

$T_{\text{эф}}$ – эффективное время работы установки (часы)

Тогда: $F_{\text{мол}} = 101000000 / 56 \cdot 7920 = 227,724 \text{ кмоль/ч}$

Тогда количество n-бутана необходимого для обеспечения заданной производительности будет равно:

$$F_{n-C_4H_{10}} = 227,724 / 0,47 \cdot 0,86 = 416,686 \text{ кмоль/ч} = 23334,408 \text{ кг/ч}$$

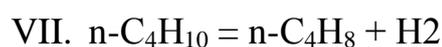
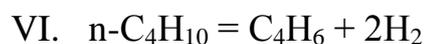
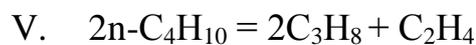
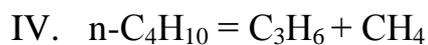
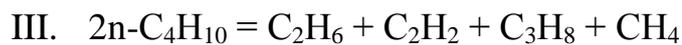
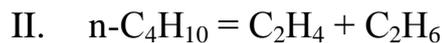
Зная соотношение компонентов в исходном сырье, имеем следующие данные, указанные в таблице 6:

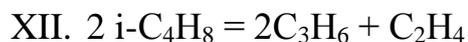
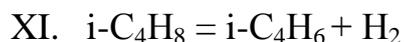
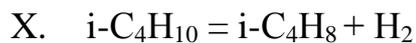
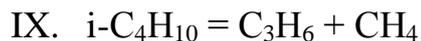
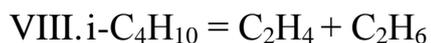
Таблица 6

Состав сырья

Угл-ды C_3	90,66
Изобутилен	143,14
Бутилены	107,36
Бутадиен	9,54
Изобутан	23334,41
Бутан	171,77

Составим систему уравнений реакций, проходящих в реакторе, исходя из того что углеводороды C_3 и C_5 условно не разлагаются :





Для расчёта материального баланса мы можем составить большую систему уравнений, но т.к. нет данных о составе фракции С2 и С3, то реально использовать эту систему уравнений для расчёта материального баланса проектируемой установки мы не сможем. В виду этого рассчитываем материальный баланс исходя из данных о составе продуктов разложения и составе рецикла, полученных о данном производстве. Данные представлены в таблицы 7.

Таблица 7

Материальный баланс

	Компонент	Сырьё, кг/ч	Разлагает ся, кг/ч	Неразлож енное сырьё, кг/ч	Продукты разложен ия, кг/ч	Кислород, кг/ч	Контактны й газ, кг/ч
1.	Водород	-	-	-	419,19	-	419,19
2.	Метан	-	-	-	525,84	-	525,84
3.	Угл-ды С ₂	-	-	-	42,17	-	42,17
4.	Угл-ды С ₃	90,66	-	90,66	541,84	-	632,50
5.	Изобутилен	143,14	35,79	107,36	9918,39	-	10025,75
6.	Бутилены	107,36	42,94	64,41	47,20	-	111,62
7.	Бутадиен	9,54	8,59	0,95	8,97	-	9,92
8.	Изобутан	23334,41	10967,14	12367,21	-	-	12367,21
9.	Бутан	171,77	68,71	103,06	1,11	-	104,18
10.	СО	-	-	-	60,35	252,18	312,53
11.	СО ₂	-	-	-	62,87	133,08	195,95
12.	Угл-ды С ₅	-	-	-	44,65	-	44,65
13.	Кокс	-	-	-	229,62	-	-
14.	Вода	-	-	-	1,68	10,72	12,40
	Итого	23856,87	11123,20	12733,68	11903,88	395,98	24803,92

2.6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

2.6.1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА Р-5

Рабочие условия:

Температура, °С:

сырья на входе в реактор	550
Кипящего слоя на верхней секционирующей решетке	570
Под нижней секционирующей решеткой	545
Катализатора на входе в реактор	646
Давление над кипящим слоем, кгс/см ² .абс.	1,4
Объемная скорость подачи сырья, нм ³ /м ³ катализатора в час	185

Согласно рекомендациям НИИ «Ярсинтез» средняя линейная скорость газов в реакторе принимается равной 0,4-0,6 м/с.

Принимаем $W = 0,45$ м/с.

2.6.1.1. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС РЕАКТОРА Р-5

Приход тепла.

1). С сырьем из печи при температуре 550°С

$$Q_c = G_c \cdot i_c = 23856,87 \cdot 350,6 = 8364218,622 \text{ ккал/час}$$

где $i_c = 350,6$ ккал/кг - теплосодержание паров изобутана при 550°С

2). С регенерированным циркулирующим катализатором

$$Q_{kat}^n = g_{c,p,t} = X \cdot 646 \cdot 0,25 = 161,5X$$

где X - количество циркулирующего катализатора в кг/час;

$C_{P_{kat}}^{650} = 0,25$ ккал/кг°С – теплоемкость катализатора при 646°С

Итого приход тепла: $Q_{kat}^n = (8364218,622 + 161,5x)$ ккал/час

Расход тепла

1). С контактным газом при $t = 570$ °С

$$Q_p = 24803,91 \cdot 450 = 11161764 \text{ ккал/час,}$$

где 450 ккал/кг - теплосодержание контактного газа при 570°С

2). С отработанным циркулирующим катализатором

$$Q_{kat}^n = g_{ct} \cdot t = (X + 338,3) \cdot 0,2445 \cdot 540 = (132X + 44665,28) \text{ ккал/час.},$$

где 338,3 кг/час - количество кокса

$C_{P_{kat}} = 0,2445 \text{ ккал/кг}^\circ\text{С}$ - теплоемкость катализатора при 540°С

3) Потери тепла в окружающую среду

А) Исходные данные:

Аппарат снаружи не изолирован, внутри футерован торкрет-бетоном и на высоте "кипящего слоя" катализатора выложен листами из стали 12Х18Н10Т.

Толщина стали - 6мм Теплопроводность - 15 ккал/м²час°С Толщина футеровки - 194мм Теплопроводность - 0,44 ккал/м² час°С Толщина наружной стенки - .20мм Теплопроводность - 30 ккал/м²час°С Коэффициент теплоотдачи от газа к стенке принимается равным 500 ккал/м²час°С.

Температура внутри аппарата 570°С Температура окружающего воздуха:

- наиболее холодной пятидневки - минус 36°С

- средняя максимальная - 23,2°С

Б) Температура стенки.

Температура стенки предварительно принимается 118°С

Коэффициент теплоотдачи излучением

$$\alpha_2^u = C \cdot \alpha \frac{T_1^u - T_2^u}{T_1 - T_2} = 4,96 \cdot 10^{-8} \cdot 0,92 \frac{398^4 - 298^4}{398 - 298} = 7,851 \text{ ккал/м}^2\text{час}^\circ\text{С}$$

где: С - константа излучения абсолютно черного тела;

α - степень черноты;

T_1 - температура наружной стенки; T_2 - температура наружного воздуха.

Коэффициент теплоотдачи конвекцией

$$\alpha_2^k = D \frac{(\gamma w)^{0,6}}{d^{0,4}} = 2,9 \frac{(1,29 \cdot 3)^{0,6}}{6^{0,4}} = 2,9 \frac{2,25}{6^{0,4}} = 3,19 \text{ ккал} / \text{м}^2 \text{час}^0 \text{С}$$

где: D – коэффициент,

γ – удельный вес воздуха,

D – диаметр аппарата,

W – скорость ветра.

Коэффициент теплопередачи от наружной стенки в окружающую среду:

$$\alpha_2 = \alpha_2^u + \alpha_2^k = 7,851 + 3,19 = 11,04 \text{ ккал} / \text{м}^2 \text{час}^0 \text{С}$$

Термическое сопротивление:

$$\sum \frac{\delta_1}{\lambda_1} = \frac{0,006}{15} + \frac{0,194}{0,44} + \frac{0,02}{30} = 0,442 \text{ м}^2 \text{час} / \text{ккал}$$

Общий коэффициент теплопередачи

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{1}{\alpha_2}} = \frac{1}{\frac{1}{500} + 0,442 + \frac{1}{11,04}} = 1,871 \text{ ккал} / \text{м}^2 \text{час}^0 \text{С}$$

Удельный тепловой поток

$$q = K \cdot \Delta t = 1,8207(570 - 23,2) = 1022,92 \text{ ккал} / \text{м}^2 \text{час}$$

Расчетная температура наружной стенки

$$T_{1P} = T_2 - g \left(\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta_1}{\lambda_1} \right) = 570 - 1022,92 \left(\frac{1}{500} + 0,442 \right) = 115,85^0 \text{С},$$

Что удовлетворительно совпадает с принятой температурой.

В) Теплотери:

Теплотери рассчитываются из условия средней температуры наиболее холодной пятидневки.

Удельный тепловой поток:

$$\sigma_{\text{пот}} = K / (T_2 - T_{\text{min}}) = 1,871 [570 - (-36)] = 1133,67 \text{ ккал} / \text{м}^2 \text{час}$$

Поверхность аппарата:

$$S = \pi DH + \pi \frac{D^2}{2} = 3,14 \cdot 6 \cdot 19,8 + \frac{3,14 \cdot 6^2}{2} = 429,77 \text{ м}^2 \approx 430 \text{ м}^2$$

Теплопотери:

$$Q_{\text{пот}} = \sigma_{\text{пот}} \cdot S = 1133,67 \cdot 430 = 487217 \text{ ккал/час}$$

Данные по теплоте реакции представлены ниже в таблице 8.

Таблица 8

Теплота реакции

№	Компоненты	Теплота образования при 570°C ккал/кмоль 10 ³	Разложено		Продукты разложения	
			кмоль/час	Кол-во Тепла, ккал/час 10 ³	кмоль/час	Кол-во тепла, ккал/ч 10 ³
1	2	3	4	5	6	7
1.	Метан	-21	-	-	32,87	-690,17
2.	Угл. С ₂	-24,76	-	-	1,41	-34,80
3.	Угл. С ₃	-30,36	-	-	12,31	-373,87
4.	Бутан	-36,7	1,18	-43,48	-	
5.	Изобутан	-38,56	189,09	-7291,28	-	
6.	Изобутилен	-9,26	0,64	-5,92	177,12	-1640,08
7.	Бутилен	-5,4	0,77	-4,14	3,49	-4,55
8.	Угл.С ₅	-42,6	-	-	0,62	-26,42
9.	СО	-26,58	-	-	2,16	-57,29
10.	СО ₂	-94,24	-	-	1,43	-134,66
11.	Бутадиен	23,09	0,16	3,67	0,17	3,83
	ИТОГО		191,84	-7341,14	228,93	-2958,7

Теплота реакции:

$$Q_P = Q_{\text{прод}} - Q_{\text{сыр}} = -2958,7 - (-7341,14) = 4383140 \text{ ккал/час}$$

Всего расход тепла:

$$Q_{\Sigma} = 16062719,236 + 133,252x \text{ ккал/час}$$

Количество циркулирующего катализатора находим из уравнения

$$8364218,622 + 161,5x = 16062719,236 + 133,252x$$

$$X = 272532,59 \text{ кг/час}$$

Кратность циркуляции

$$N = X / G_u = 11,424$$

2.6.1.2. КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТ РЕАКТОРА

Объем газа на входе в реактор

$$V = \frac{G_{с.} \cdot 22,4 \cdot (T_1 + T_0) \cdot P_0}{Mr \cdot T_0 \cdot P} \quad (2.17)$$

где $T_0 = 273 \text{ К}$;

T_1 – температура сырьевой смеси на входе в реактор, $T_1 = 550^\circ\text{C}$;

$G_{к.г}$ – количество сырья;

Mr – молярная масса сырья, можно принять $Mr = 58$;

P_0 – давление атмосферное, $P_0 = 1,033 \text{ кг/см}^2$;

P – давление сырьевой смеси на входе в реактор, $P = 1,9 \text{ кг/см}^2$.

$$V_{с} = \frac{23856,87 \cdot 22,4 \cdot (273 + 550) \cdot 1,033}{58 \cdot 273 \cdot 1,9} = 15101,406 \text{ м}^3 / \text{час}$$

Объем контактного газа на выходе из реакционной зоны

$$V = \frac{G_{к.з.} \cdot 22,4 \cdot (T_2 + T_0) \cdot P_0}{Mr \cdot T_0 \cdot P} \quad (2.17)$$

где $T_0 = 273 \text{ К}$;

T_2 – температура контактного газа на выходе из реакционной зоны, $T_2 = 570^\circ\text{C}$;

$G_{к.г}$ -количество контактного газа;

$Mг$ – молярная масса контактного газа, $Mг=35,207$ г/моль;

P_0 – давление атмосферное, $P_0=1,033$ кг/см²;

P – давление контактного газа на выходе из реакционной зоны,

$P=1,4$ кг/см².

$$V_{к.г.} = \frac{24803,92 \cdot (273 + 570) \cdot 1,033 \cdot 22,4}{35,207 \cdot 1,4 \cdot 273} = 35956,427 \text{ м}^3 / \text{час}$$

Средний объем газа:

$$V_{ср.} = (15101,406 + 35956,427) / 2 = 25528,917 \text{ м}^3 / \text{час}$$

Объем паров сырья при нормальных условиях

$$V_c = \frac{G_{с.} \cdot 22,4}{Mг}$$

$$V_c = \frac{23856,87 \cdot 22,4}{58} = 9213,688 \text{ нм}^3 / \text{час}$$

Объемная скорость подачи сырья $W = 185$ нм³/м³кат.час

Необходимый объем катализатора в реакторе:

$$V_{кат} = \frac{9213,688}{185} = 49,804 \text{ м}^3$$

Объем кипящего слоя:

$$V_{к.сл.} = \frac{49,804 \cdot 1400}{650} = 107,27 \text{ м}^3 ;$$

где 1400 кг/м³ - насыпной вес катализатора; 650 кг/м³ - удельный вес катализатора в кипящем слое при скорости газа 0,45 м/сек.

Расчетный диаметр аппарата найдём по формуле:

$$D_p = \sqrt{\frac{V}{3600 \cdot 0,785 \cdot v}}$$

где V – общий объемный расход газа, м³/час;

$v = 0,45$ м/сек – скорость газа в сечении аппарата.

$$D_p = \sqrt{\frac{35956,427}{3600 \cdot 0,785 \cdot 0,45}} = 5,317(\text{м})$$

Принимаем аппарат с внутренним диаметром $D_{\text{вн}}=6000$ мм.

Расчетный диаметр аппарата в реакционной зоне:

$$D_{\text{реак}} = \sqrt{\frac{25528,917}{3600 \cdot 0,785 \cdot 0,45}} = 4,48(\text{м})$$

Принимаем аппарат с внутренним диаметром $D_{\text{вн}}=5000$ мм.

Высота кипящего слоя

$$h_{\text{к.сл.}} = \frac{107,27}{0,785 \cdot 5^2} = 5,46 \text{ м, в том числе}$$

- расстояние между распределительной и 1-й секционирующей решеткой 1500мм,

- расстояние между секционирующими решетками 500мм

- высота кипящего слоя над верхней решеткой 500мм

Учитывая принятый действительный диаметр аппарата определим действительную скорость газа в сечении аппарата, преобразовав формулу

$$v = \frac{35956,427}{3600 \cdot 0,785 \cdot 6^2} = 0,353(\text{м/с})$$

Расчет закалочного змеевика

Закалка производится парами изобутана после перегревателя Т-57, при этом контактный газ охлаждается с 570°C до 510°C .

Количество тепла, отдаваемое контактным газом:

$$Q_{\text{к.ш.}} = G_{\text{к.ш.}} \cdot c_{\text{к.ш.}} \cdot (i_{\text{к.г.2}} - i_{\text{к.г.1}}) = 24803,92 \cdot (450 - 400) = 1240196 \text{ ккал/кг}$$

где: 450 и 400 - теплосодержание контактного газа при 570°C и 510°C соответственно в ккал/кг.

Теплосодержание изобутана на выходе из змеевика:

$$i = \frac{1240196 + 172 \cdot 24803,92}{24803,92} = 222 \text{ ккал/кг}$$

Что соответствует температуре -163°C

570	510
163	60
407	450

Средняя разность температур

$$\Delta T_{\text{cp}} = 429^{\circ}\text{C}$$

Коэффициент теплопередачи принимается равным $25 \text{ ккал/м}^2\text{час}^{\circ}\text{C}$

Необходимая поверхность закалочного змеевика

$$S = \frac{Q}{K \cdot T} = \frac{1240196}{25 \cdot 429} = 115,636 \text{ м}^2 \approx 116 \text{ м}^2$$

В реакторе размещается 12 секционированных уголкового решетки. Решетки 1÷5 имеют живое сечение 28%, решетки 6÷8 имеют живое сечение 33%, решетки 9÷12 имеют живое сечение 38%

Расчет распределителя

Объем газа на входе в реактор — $15101,406 \text{ м}^3/\text{час}$.

Скорость газа в щелях решетки, $w = 50 \text{ м/сек}$

Живое сечение решетки:

$$\varphi_3 = \frac{V}{3600 \cdot w \cdot 0,785 \cdot D^2} \cdot 100\% = \frac{15101,406}{3600 \cdot 50 \cdot 0,785 \cdot 5^2} \cdot 100\% = 0,427\%$$

Количество отверстий при $d=20\text{мм}$

$$n = \frac{\pi D^2 4}{4d^2} \varphi = \frac{D^2 \cdot \varphi}{d^2} = 267,18 \approx 268 \text{ шт.}$$

Расчет циклонов реактора

Для очистки от пыли принято 2 параллельных групп по 2 циклона ЦН-15 в группе.

Объем контактного газа на входе в циклоны 35956,73 м³/час

Удельный вес контактного газа

$$\gamma_{к.г.} = \frac{G}{V} = \frac{24803,92}{35956,43} = 0,69 \text{ кг/м}^3$$

Скорость газа в циклоне:

$$w = \frac{V}{n \cdot 3600 \cdot 0,785 \cdot d_{ц}^2} = \frac{35956,73}{2 \cdot 3600 \cdot 0,785 \cdot 1,2^2} = 4,42 \text{ м/сек,}$$

Где: $d_{ц} = 1,2$ м - диаметр циклона

Гидравлическое сопротивление циклона

$$\Delta p = \frac{\xi \cdot \gamma_1 \cdot w^2}{2g} \quad \text{мм.вод.ст.}$$

Где: $\xi = 175$ - коэффициент гидравлического сопротивления циклона, по данным нииогаза.

$$\Delta p = \frac{175 \cdot 0,69 \cdot 4,42^2}{2 \cdot 9,81} = 120,1 \text{ мм.вод.ст.}$$

Общее сопротивление группы циклонов:

$$\sum \Delta p = \Delta p \cdot n = 120,1 \cdot 2 = 240,2 \text{ мм.вод.ст.}$$

Расчет десорбера реактора

Диаметр десорбера – 1400 мм

Диаметр (наружной) транспортной трубы, проходящей через десорбер -
425 мм

Скорость газа в десорбере принимается равной 0,1 м/сек

Расход азота на десорбцию паров изобутана из катализатора:

$$\gamma = W \cdot 3600 \cdot \frac{\pi}{4} (D^2 - d^2) = 0,1 \cdot 3600 \cdot 0,785 (1,4^2 - 0,425^2) = 503,1 \text{ м}^3/\text{час}$$

Высота десорбера до распределительной решетки 8,9м

Давление низа десорбера:

$$1,4 + \frac{7,5 \cdot 650}{10^4} + \frac{8,9 \cdot 800}{10^4} + 0,06 = 2,67 \text{ ата}$$

Количество азота, подаваемого в низ десорбера:

$$G_{N_2} = 640 \text{ кг/час}$$

К установке принят реактор следующей характеристики:

Диаметр - 6000/5000мм

Высота цилиндрической части - 20000мм

Давление - 3 кгс/см²

2.6.2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕГЕНЕРАТОРА Р-14

Назначение: выжиг кокса и нагрев катализатора

Рабочие условия

Температура катализатора

на входе в регенератор, °С

545

Температура в зоне регенерации, °С

646

Давление над кипящим слоем кгс/см² абс.

1,3

Топливный газ из отделения БК-3

$$Q_p^h = 4660 \frac{\text{ккал}}{\text{нм}^3}$$

Удельный вес

$$0,46 \frac{\text{кг}}{\text{нм}^3}$$

2.6.2.1. ТЕПЛОВОЙ БАЛАНС РЕГЕНЕРАТОРА Р-14

Приход тепла

1. Тепло сгорания топлива ($B \cdot 10000$) ккал/час

где: B кг/час - количество топливного газа

2. Тепло сгорания кокса

$$Q_c = G_k \cdot i_c = 229,62 \cdot 8000 = 1836960 \text{ ккал/час.},$$

где: $i_c = 8000$ ккал/кг - теплотворная способность кокса

3. С отработанными циркулирующим катализатором:

$$Q_{kat} = (276450,99 + 229,62) \cdot 0,2445 \cdot 545 = 36346246,388 \text{ ккал/час}$$

$$G_{kat} = 272532,59 \text{ кг/час}$$

$G_k = 229,62$ кг/час - количество кокса

$C_{P_{kat}} = 0,2445$ ккал/кг⁰с - теплоемкость катализатора при 545⁰С

4. С воздухом

$$Q_{воз} = (13,4B + 229,62 \cdot 11,5) \cdot 1,3 \cdot 0,244 \cdot 160 \text{ ккал/час}$$

где: 13,4 и 11,5 - теоретическое количество воздуха для сжигания 1 кг соответственно топливного газа и кокса в кг/кг топлива;

$\kappa = 1,3$ - коэффициент избытка воздуха;

$t = 160$ ⁰С - температура подаваемого воздуха;

$c_{воз.} = 0,244$ - ккал/кг⁰С - теплоемкость воздуха при 160⁰С

Общий приход тепла:

$$Q_{прих} = 10000 \cdot B + 1836960 + 36346243,388 + 680,077 \cdot B + 134017,25 = \\ = (38317223,638 + 10680,077B) \text{ ккал/час}$$

Расход тепла

1. С регенерированным циркулирующим катализатором:

$$Q_{kat}^n = G_{kat} \cdot c_p \cdot t = 272532,59 \cdot 0,25 \cdot 646 = 44014013,285 \text{ ккал/час,}$$

где $G_{kat} = 272532,59$ кг/час - количество циркулирующего катализатора в кг/час;

$C_{P_{kat}}^{650} = 0,25$ ккал/кг⁰с – теплоемкость катализатора при 646⁰с

2. С ДЫМОВЫМИ ГАЗАМИ:

$$Q_{\text{дым.г.}} = [V \cdot (13,4 \cdot 1,3 + 1) + 229,62 \cdot (11,5 \cdot 1,3 + 1)] \cdot 0,25 \cdot 646 = (2911,85 \cdot V + 591483,9) \text{ ккал/час.}$$

3. Потери тепла в окружающую среду

Исходные данные:

Аппарат снаружи не изолирован, внутри футерован торкрет-бетоном.

Толщина футеровки - 194мм

Теплопроводность - 0,44 ккал/м²час⁰С

Толщина наружной стенки - 20мм

Теплопроводность - 30 ккал/м²час⁰С

Коэффициент теплопередачи от газа к стенке принимается равным 500 ккал/м²час⁰С

Температура внутри аппарата 646⁰С

Температура окружающего воздуха наиболее холодной пятидневки - - 36⁰С

Средняя максимальная - +23,2⁰С.

Температура стенки

Температура стенки предварительно принимается 125⁰С. Формулы расчета и расшифровку составляющих формул см. в расчете температуры стенки реактора:

$$\alpha_2^u = 4,96 \cdot 10^{-8} \cdot 0,92 \frac{398^4 - 298^4}{398 - 298} = 7,851 \text{ ккал/м}^2 \text{час}^0 \text{С}$$

$$\alpha_2^k = 2,9 \frac{(1,29 \cdot 3)^{0,6}}{6,4^{0,4}} = 3,109 \text{ ккал/м}^2 \text{час}^0 \text{С}$$

$$\alpha_2 = 7,851 + 3,109 = 10,96 \text{ ккал/м}^2 \text{час}^0 \text{С}$$

$$\sum \frac{\delta_1}{\lambda_1} = \frac{0,006}{15} + \frac{0,194}{0,44} + \frac{0,02}{30} = 0,442 \text{ м}^2 \text{час/ккал}$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{500} + 0,442 + \frac{1}{10,96}} = 1,868 \text{ ккал/м}^2 \text{ час}^0 \text{C}$$

$$q = 1,868(646 - 23,2) = 1163,637 \text{ ккал/м}^2 \text{ час}$$

Температура наружной стенки:

$$t_{\text{нар}} = 646 - 1142,5625 \left(\frac{1}{500} + 0,442 \right) = 129,3^0 \text{C}$$

Теплопотери

Удельный тепловой поток

$$\sigma_{\text{пот}} = K / (T_2 - T_{\text{min}}) = 1,868 [646 - (-36)] = 1274,247 \text{ ккал/м}^2 \text{ час}$$

Поверхность аппарата:

$$S = \pi D H + \pi \frac{D^2}{2} = 3,14 \cdot 6,4 \cdot 19,2 + 3,14 \cdot \frac{6,4^2}{2} = 450,379 \text{ м}^2$$

$$\text{Теплопотери } Q_{\text{пот}} = \sigma_{\text{пот}} \cdot S = 1274,247 \cdot 450,379 = 573893,535 \text{ ккал/час}$$

Общий расход тепла:

$$Q_{\text{расх}} = 2911,85 \cdot B + 591483,9 + 44014013,285 + 573893,535 = \\ = 2911,85 \cdot B + 45179390,72$$

Тепловой баланс:

$$38317223,638 + 10680,077 \cdot B = 2911,85 \cdot B + 45179390,72$$

Количество топливного газа составит:

$$B = \frac{45179390,72 - 38317223,638}{10680,077 - 2911,85} = 883,363 \text{ кг/час}$$

Необходимое количество воздуха для сгорания топлива и кокса:

$$G_{\text{возд}} = (883,363 \cdot 13,4 + 229,62 \cdot 11,5) \cdot 1,3 = 18821,01 \text{ кг/час}$$

Количество дымовых газов:

$$G_{\text{дым.г.}} = 883,363 \cdot (13,4 \cdot 1,3 + 1) + 229,62 \cdot (11,5 \cdot 1,3 + 1) = \\ = 19933,99 \text{ кг/час} \approx 20000 \text{ кг/час}$$

Баланс кислорода

1. Расход кислорода на окисление катализатора:

а) количество кислорода MeO_3 в регенерированном катализаторе:

$$272532,59 (0,0045-0,0005)= 1090,13 \text{ кг/час}$$

где: 0,45% и 0,05% - содержание MeO_3 в регенерированном и отработанном катализаторе соответственно;

б) количество кислорода для окисления катализатора



$$48 - 200$$

$$x - 1090,13$$

$$x = 261,631 \text{ кг/час}$$

2. Расход кислорода на горение кокса

$$G_{\text{O}_2\text{кокс}} = 0,232 \cdot 11,5 \cdot 229,62 = 612,62 \text{ кг/час};$$

где 0,232 - содержание кислорода в воздухе;

11,5 - теоретическое количество воздуха для сжигания 1 кг соответственно кокса в кг/кг топлива.

3. Расход кислорода на горение топливного газа

$$G_{\text{O}_2\text{топ.г}} = 883,363 \cdot 13,4 \cdot 0,232 = 2746,2 \text{ кг/час};$$

Итого расход кислорода:

$$G_{\text{O}_2} = 2746,2 + 612,62 + 261,631 = 3620,457 \text{ кг/час};$$

Количество кислорода в поступившем в регенератор воздухе:

$$G_{\text{O}_2\Sigma} = 0,232(G_{\text{возд}} + G_{\text{воз.тр.л.}}) = 0,232(18821,01 + 1224,77) = 4650,62 \text{ кг/час};$$

где 0,232 - содержание кислорода в воздухе;

$G_{\text{воз.тр.л.}} = 1224,77 \text{ кг/час}$ - количество воздуха, поступающего в регенератор с катализатором из транспортной линии (см. Расчет напорных стояков и транспортных линий).

Количество кислорода в отходящем дымовом газе:

$$G_{\text{O}_2\text{д.г}} = \frac{(G_{\text{O}_2\Sigma} - G_{\text{O}_2}) \cdot 100}{G_{\text{д.г}}} = \frac{(4650,62 - 3620,46) \cdot 100}{20000} = 5,17 \%$$

Объем дымовых газов:

$$V_{\text{обл.г.}} = \frac{22,4 \cdot G_{\text{д.г.}} \cdot P_0 \cdot (T_0 + T)}{M \cdot T_0 \cdot P} = \frac{20000 \cdot 22,4 \cdot 1,033(273 + 646)}{29 \cdot 273 \cdot 1,3} = 41186,43 \text{ м}^3/\text{час}$$

2.6.2.2. КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТ РЕГЕНЕРАТОРА Р-14

Зона окисления

1. Объем воздуха на входе в зону окисления:

$$V_{\text{воз вх}}^{\text{воз}} = \frac{22,4 \cdot G_{\text{воз.}} \cdot P_0 \cdot (T_0 + T)}{M \cdot T_0 \cdot P} = \frac{18821,01 \cdot 22,4 \cdot 1,033(273 + 400)}{29 \cdot 273 \cdot 1,8} = 20567,1 \text{ м}^3/\text{час}$$

где: $T=400 \text{ }^\circ\text{C}$ - температура на входе в зону окисления.

$P=1,8 \text{ ата}$ - давление на входе в зону окисления.

2. Объем воздуха на выходе из зоны окисления:

$$V_{\text{воз вых}}^{\text{воз}} = \frac{22,4 \cdot G_{\text{воз.}} \cdot P_0 \cdot (T_0 + T)}{M \cdot T_0 \cdot P} = \frac{18821,01 \cdot 22,4 \cdot 1,033(273 + 646)}{29 \cdot 273 \cdot 1,4} = 28084,95 \text{ м}^3/\text{час}$$

где: $T=646 \text{ }^\circ\text{C}$ - температура на выходе из зоны окисления,

$P=1,4 \text{ ата}$ - давление на выходе из зоны окисления .

3. Средний объем газа

$$V_{\text{ср}} = \frac{20567,1 + 28084,95}{2} = 24326,025 \text{ м}^3/\text{час}$$

4. Скорость в зоне окисления $v= 0,329 \text{ м/сек}$

Расчетный диаметр аппарата найдём по формуле:

$$D_p = \sqrt{\frac{V}{3600 \cdot 0,785 \cdot v}}$$

где V – общий объемный расход газа, $\text{м}^3/\text{час}$;

$v = 0,33 \text{ м/сек}$ – скорость газа в сечении аппарата.

$$D_p = \sqrt{\frac{24326,025}{3600 \cdot 0,785 \cdot 0,33}} = 5,107(\text{м}) \approx 5,2 \text{ м}$$

С учётом футировки стенок диаметр аппарата составит 5,6 м

5. Количество катализатора в зоне окисления:

$$G_{\text{kat}} = \frac{272532,6 \cdot 26}{60} = 118097,456 \text{ кг}$$

где: 26 мин. - время пребывания катализатора в зоне окисления

6. Объем кипящего слоя в зоне окисления:

$$V_{\text{кип.сл.}} = \frac{118097,456}{750} = 157,46 \text{ м}^3$$

где: 750 кг/м³-плотность кипящего слоя катализатора
при скорости 0,33 м/сек

7. Высота кипящего слоя в зоне окисления:

$$H_{\text{кип.сл.}} = \frac{157,46}{0,785 \cdot 5,2^2} = 7,418 \text{ м}$$

Зона горения

1. Объем воздуха на входе: $V_{\text{воз.вх}}^{\text{воз}} = 28084,95 \text{ м}^3/\text{час}$

2. Объем дымовых газов на выходе:

$$V_{\text{д.г.}}^{\text{вых}} = \frac{20000 \cdot 22,4 \cdot 1,033(273 + 646)}{29 \cdot 273 \cdot 1,3} = 41186,43 \text{ м}^3/\text{час}$$

3. Средний объем газа

$$V_{\text{ср}} = \frac{41186,43 + 28084,95}{2} = 34635,687 \text{ м}^3/\text{час}$$

4. Скорость в зоне горения:

$$v = \frac{34635,69}{3600 \cdot 0,785 \cdot 5,2^2} = 0,453 \text{ м/сек}$$

5. Количество катализатора

$$G_{\text{kat}} = \frac{272532,59 \cdot 14}{60} = 63590,94 \text{ кг/час}$$

где: 14мин. - время пребывания катализатора в зоне горения

6. Объем катализатора

$$V_{\text{kat}} = \frac{63590,94}{670} = 94,912 \text{ м}^3/\text{час}$$

где: 670 кг/м³ - плотность кипящего слоя при скорости газа 0,45 м/сек

7. Высота кипящего слоя

$$H_{\text{кип.сл}} = \frac{94,91}{0,785 \cdot 5,2^2} = 4,47 \text{ м}$$

Общая расчетная высота кипящего слоя:

$$\sum H_{\text{кип.сл}} = 7,42 + 4,47 = 11,89 \text{ м}$$

Конструктивно высота кипящего слоя в регенераторе выполнена на 12,6м, в том числе:

- расстояние между распределительной и первой секционирующей 1900мм
- расстояние между 1 и 2, 2 и 3, 3 и 4 секционирующими решетками 1400мм
- расстояние между 4 и 5, 5 и 6 секционирующими решетками 1500мм
- высота кипящего слоя над решетками 500мм

Время пребывания катализатора в связи с этим увеличится до 26мин в зоне окисления и до 13мин в зоне горения

Расчет распределительной решетки

Объем газа на входе в регенератор.

$$V_{\text{газа}}^{\text{вх}} = \frac{18821,01 \cdot 22,4 \cdot 1,033 \cdot 433}{29 \cdot 273 \cdot 1,8} = 13232,624 \text{ м}^3/\text{час}$$

Скорость газа в щелях решетки, 50м/сек.

Живое сечение решетки:

$$\varphi_1 = \frac{V \cdot 100\%}{3600 \cdot w \cdot 0,785 \cdot D_{P1}^2} = \frac{13232,624 \cdot 100}{3600 \cdot 50 \cdot 0,785 \cdot 5,2^2} = 0,346\%$$

Количество отверстий 20мм:

$$N = \frac{5,2^2 \cdot 0,00346}{0,02^2} = 235 \text{ шт.}$$

Расчет решеток провального типа

Средний объем газа в зоне горения, 5 ÷ 6 тарелки 34635,69 м³/час

Средняя скорость газа в щелях решеток 5 ÷ 6 принята 1,6 м/сек.

Живое сечение решетки:

$$\varphi_{пр1} = \frac{V \cdot 100\%}{3600 \cdot w \cdot 0,785 \cdot D_{р1}^2} = \frac{34635,69 \cdot 100}{3600 \cdot 1,6 \cdot 0,785 \cdot 5,2^2} = 28,33\%$$

Средний объем газа в зоне окисления, 1 ÷ 4 тарелки 24326,025 м³/час

Средняя скорость газа в щелях решеток 1 ÷ 4 принята 1,5 м/сек

$$\varphi_{пр2} = \frac{V \cdot 100\%}{3600 \cdot w \cdot 0,785 \cdot D_{р1}^2} = \frac{24326,025 \cdot 100}{3600 \cdot 1,5 \cdot 0,785 \cdot 5,2^2} = 21,22\%$$

В регенераторе размещается 6 секционированных уголкового решетки. Решетки 1 ÷ 4 имеют живое сечение 25%, решетки 5 ÷ 6 имеют живое сечение 30%

Расчет циклонов регенератора

Для очистки газа от пыли устанавливается система циклонов, состоящая из 6 параллельных групп по два циклона в группе: 1 ступень - циклоны ЦН-15, 2 ступень - циклоны СЦКН-34. Внутренний диаметр циклонов 800мм.

Объем дымового газа на входе в циклоны 41186,43 м³/час

Удельный вес дымового газа

$$\gamma = \frac{G_{д.г.}}{V}; \gamma_{г} = \frac{20000}{41186,43} = 0,486 \text{ кг/м}^3$$

Скорость газа в циклоне

$$W = \frac{V}{n \cdot 3600 \cdot 0,785 \cdot d_{ц}^2}; W = \frac{41186,43}{12 \cdot 3600 \cdot 0,785 \cdot 0,8^2} = 1,9 \text{ м/сек}$$

Гидравлическое сопротивление циклонной группы

$$\Delta P = \xi \gamma_{г} \frac{W^2}{2g}; \text{ мм.вод.ст.},$$

где: ξ - коэффициент гидравлического сопротивления циклона

для циклона ЦН-15 $\xi=105$

для циклона СЦКН-34 $\xi=1150$

$$\Delta P = \frac{105 \cdot 0,486 \cdot 1,9^2}{2 \cdot 9,81} + \frac{1150 \cdot 0,486 \cdot 1,9^2}{2 \cdot 9,81} = 111,86 \text{ мм.вод.ст.}$$

Расчет стакана регенератора

Диаметр стакана регенератора - 1600/1800 мм

Диаметр (наружный) транспортной трубы,

проходящей через стакан - 377мм

Высота стакана регенератора $\approx 3100/5100$

Объем катализатора в стакане регенератора:

$$0,785(1,6^2 - 0,377^2) \cdot 3,1 + 0,785(1,8^2 - 0,377^2) \cdot 5,1 = 18,3 \text{ м}^3$$

Время пребывания катализатора в стакане регенератора:

$$t = \frac{800 \cdot 18,3 \cdot 60}{272532,59} = 3,22 \text{ мин}$$

где: 800 кг/м^3 - плотность кипящего слоя катализатора в стакане регенератора.

Объем катализатора при плотности 1400 кг/м^3

$$V_{\text{kat}} = \frac{18,3 \cdot 800}{1400} = 10,45 \text{ м}^3$$

Необходимое количество газа для восстановления катализатора:

$$G_{\text{т.г.}} = 125 \cdot 10,45 = 1306,16 \text{ нм}^3/\text{час или } 673,97 \text{ кг/час}$$

где: $125 \text{ нм}^3/\text{м}^3 \text{ кат. час}$ - объемная скорость подачи газа

Учитывая подачу топливного газа в стакан регенератора, количество топливного газа на форсунки снижается до:

$$G_{\text{т.г.}} = 883,36 - 673,97 = 209,39 \text{ кг/час}$$

что составляет 23,7% от общего количества топливного газа, подаваемого в регенератор.

Для поддержания плотности катализатора в стояке 900 кг/м^3 из стакана регенератора с катализатором уносится $104,54591 \text{ кг/час}$ азота (см.газодинамический расчет), поэтому в стакан регенератора подается азота в количестве, несколько превышающем количество газа, уносимого с катализатором.

Принимаем это количество равным 180 кг/час .

К установке принят регенератор следующей характеристики:

Диаметр - $6400/6000\text{мм}$

Высота цилиндрической части - 19200мм

Давление - 3 кгс/см^2

Количество - 1 шт.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ДЛЯ ТРЕХ ВИДОВ КАТАЛИЗАТОРА

Был произведен расчет материального баланса для трех видов катализатора. Для смеси катализаторов ИМ-2201 и КДМ данные приведены в таблице 9.

Таблица 9

Материальный баланс с катализаторами ИМ-2201+КДМ

	Компонент	Сырьё, кг/ч	Разлагае тся, кг/ч	Неразлож енное сырьё, кг/ч	Продукты разложения , кг/ч	Кислор од, кг/ч	Контактный газ, кг/ч
1.	Водород	-	-	-	419,19	-	419,19
2.	Метан	-	-	-	525,84	-	525,84
3.	Угл-ды С ₂	-	-	-	42,17	-	42,17
4.	Угл-ды С ₃	90,66	-	90,66	541,84	-	632,50
5.	Изобутилен	143,14	35,79	107,36	9918,39	-	10025,75
6.	Бутилены	107,36	42,94	64,41	47,20	-	111,62
7.	Бутадиен	9,54	8,59	0,95	8,97	-	9,92
8.	Изобутан	23334,41	10967,14	12367,21	-	-	12367,21
9.	Бутан	171,77	68,71	103,06	1,11	-	104,18
10.	СО	-	-	-	60,35	252,18	312,53
11.	СО ₂	-	-	-	62,87	133,08	195,95
12.	Угл-ды С ₅	-	-	-	44,65	-	44,65
13.	Кокс	-	-	-	229,62	-	-
14.	Вода	-	-	-	1,68	10,72	12,40
	Итого	23856,87	11123,20	12733,68	11903,88	395,98	24803,92

Здесь видно, что достижения годовой производительности в 202 тысяч тонн в год требуется приход сырья в ~24 т/ч в среднем. При том же приходе сырья, даже более, поскольку установка может работать по приходу сырья ~30-31 т/ч, можно добиться увеличение выхода изобутилена. Благодаря использованию катализаторов КДИ-М и СПС.

Материальный баланс для катализатора КДИ-М приведен в таблице 10.

Материальный баланс с катализатором КДИ-М

	Компонент	Сырьё, кг/ч	Разлагае тся, кг/ч	Неразлож енное сырьё, кг/ч	Продукты разложения , кг/ч	Кислор од, кг/ч	Контактный газ, кг/ч
1.	Водород	-	-	-	393.16	-	393.16
2.	Метан	-	-	-	493.20	-	493.20
3.	Угл-ды С ₂	-	-	-	39.55	-	39.55
4.	Угл-ды С ₃	81.90	-	81.90	511.33	-	593.24
5.	Изобутилен	129.32	32.33	96.99	11302.44	-	11399.42
6.	Бутилены	96.99	38.79	58.19	46.50	-	104.69
7.	Бутадиен	8.62	7.76	0.86	8.44	-	9.31
8.	Изобутан	21080.71	11477.27	9603.43	0.00	-	9603.43
9.	Бутан	155.18	62.07	93.11	4.60	-	97.71
10.	СО	-	-	-	60.35	232.78	293.13
11.	СО ₂	-	-	-	62.87	120.92	183.79
12.	Угл-ды С ₅	-	-	-	41.88	-	41.88
13.	Кокс	-	-	-	229.62	-	-
14.	Вода	-	-	-	1.68	9.95	11.63
	Итого	21552.71	11618.23	9934.48	13195.62	363.65	23264.13

Материальный баланс для катализатора СПС приведен в таблице 11.

Материальный баланс с катализатором СПС

	Компонент	Сырьё, кг/ч	Разлагае тся, кг/ч	Неразлож енное сырьё, кг/ч	Продукты разложения , кг/ч	Кислор од, кг/ч	Контактный газ, кг/ч
1.	Водород	-	-	-	370.39	-	370.39
2.	Метан	-	-	-	464.64	-	464.64
3.	Угл-ды С ₂	-	-	-	37.26	-	37.26
4.	Угл-ды С ₃	75.98	-	75.98	482.90	-	558.88
5.	Изобутилен	119.96	29.99	89.97	11745.13	-	11835.10
6.	Бутилены	89.97	35.99	53.98	44.64	-	98.63
7.	Бутадиен	8.00	7.20	0.80	7.97	-	8.77
8.	Изобутан	19556.23	11604.80	7951.44	-	-	7951.44
9.	Бутан	143.96	57.58	86.37	5.68	-	92.05
10.	СО	-	-	-	60.35	215.80	276.15
11.	СО ₂	-	-	-	62.87	110.27	173.14
12.	Угл-ды С ₅	-	-	-	39.45	-	39.45
13.	Кокс	-	-	-	229.62	-	0.00
14.	Вода	-	-	-	1.68	9.28	10.96
	Итого	19994.10	11735.56	8258.55	13552.58	335.35	21916.86

Далее объединим в одну таблицу интересующие нас показатели в таблицу 12. Здесь приведены данные для достижения итоговой производительности в год при ~8000 часов работы установки.

Таблица 12

Сравнение катализаторов

Катализатор	Кол-во сырья, кг/ч	Кол-во C_4H_8 в контактном газе, кг/ч
ИМ-2201+КДМ	23856,87	10025,75
КДИ-М	21552,71	11399,42
СПС	19994,10	11835,10

Как видно из данной таблицы, наибольший выход целевого продукта (изобутилена) обеспечивается при использовании катализатора СПС при меньшем использовании исходного сырья.

Если изучить данные по реальному материальному балансу, который был получен из данных завода, то можно увидеть, что каждый блок дегидрирования использует ~30 т/ч сырья, что на выходе дает ~12,5 т/ч изобутилена. Если в качестве катализатора выбрать КДИ-М или СПС, то при такой же загрузки по сырью можно достичь значений на выходе ~15,9 т/ч и ~17,7 т/ч изобутилена соответственно. Сравнение по выходу изобутилена представлено на рисунке 9.

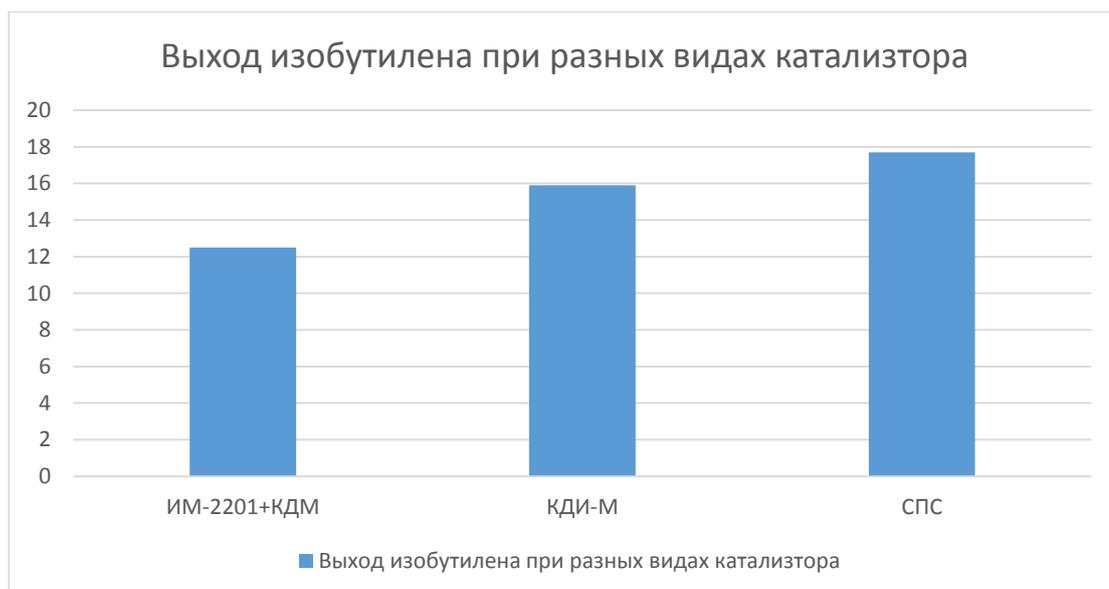


Рисунок 9 – Диаграмма выхода изобутилена при разных видах катализатора

Если за 100% взять выход сырья на смеси катализаторов ИМ-2201+КДМ, то прирост с применением катализатора КДИ-М составит 27,2%, а с применением катализатора СПС составит 41,6%.

3.2. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СЕКЦИОНИРУЮЩИЕ РЕШЕТКИ И СИСТЕМЫ ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЯ

Добиться улучшения производительности возможно и без замены катализатора. В исследованиях [12] описывается возможность замены обычных промышленных секционирующих решеток на модифицированные. В таблицах 13, 14, 15 приведены данные по концентрациям катализатора в слоях реактора при разных сечениях. Эти данные получены благодаря математической модели НИИ «Ярсинтез», которые приближены к реальным промышленным данным.

Таблица 13

Концентрация кипящего в секциях

Номер секции	Высота секции, м	Живое сечение решетки, %	Концентрация кипящего слоя, кг/м ³
Общая концентрация слоя			757,4
1	1,6	28	870,3
2	0,5	28	
3	0,5	28	
4	0,5	28	
5	0,5	28	
6	0,5	33	
7	0,5	33	812,0
8	0,5	33	
9	0,5	38	
10	0,5	38	
11	0,5	38	
12	0,5	38	
Кол-во катализатора над 12 решеткой, т			3,045

Концентрация кипящего в секциях

Номер секции	Высота секции, м	Живое сечение решетки, %	Концентрация кипящего слоя, кг/м ³
Общая концентрация слоя			769,6
1	1,6	33	947,9
2	0,5	33	889,2
3	0,5	33	
4	0,5	33	
5	0,5	33	
6	0,5	33	
7	0,5	33	
8	0,5	33	
9	0,5	38	
10	0,5	38	
11	0,5	38	
12	0,5	38	
Кол-во катализатора над 12 решеткой, т			1,60

Таблица 15

Концентрация кипящего в секциях

Номер секции	Высота секции, м	Живое сечение решетки, %	Концентрация кипящего слоя, кг/м ³
Общая концентрация слоя			721,0
1	1,6	28	870,3
2	0,5	28	795,1
3	0,5	28	
4	0,5	28	
5	0,5	28	
6	0,5	28	

Номер секции	Высота секции, м	Живое сечение решетки, %	Концентрация кипящего слоя, кг/м ³
7	0,5	33	619,8
8	0,5	33	
9	0,5	33	
10	0,5	33	
11	0,5	33	
12	0,5	33	
Кол-во катализатора над 12 решеткой, т			7,33

Как видно из данных, присутствует довольно высокая концентрация катализатора в нижней части слоя при решетках с большим живым сечением. Большие концентрации катализатора в нижней зоне приводят к застаиванию его и к повышенному образованию кокса, что приводит к внеплановым остановочным ремонтам для очистки реактора от образовавшегося кокса. НИИ «Ярсинтез» предлагает вариант по замене секционирующих решеток на оптимизированные, на основе расчетов по своей математической модели и практических наработок на полупроизводственной установке. В таблице 16 приведены параметры оптимизированных решеток.

Таблица 16

Характеристики оптимизированных решеток

№ секции	Высота секции	Живое сечение решетки, %
1	1,6	25
2	0,5	25
3	0,5	25
4	0,5	25
5	0,5	30
6	0,5	30
7	0,5	30
8	0,5	30
9	0,5	36

№ секции	Высота секции	Живое сечение решетки, %
10	0,5	36
11	0,5	36
12	0,5	36
13 (успокоительная)	0,5	65

Данные нововведения позволят увеличить конверсию на ~5%, что увеличит выход изобутилена, а также снизить коксообразование в реакторе, что даст увеличение межремонтного пробега и время работы установки составит около 8300 год

Что касается систем пылеулавливания, то в работе [13] приводятся варианты модернизации с катализатором СПС. При наиболее полном варианте модернизации, а именно:

- 1) установка выносного циклона на линии контактного газа;
- 2) замена внутренних циклонов реактора и регенератора;
- 3) установка выносного циклона на линии газов регенерации.

Благодаря данным мероприятиям возможно добиться расхода катализатора СПС ~0,5 кг/т изобутилена.

3.3. ВЫБОР ВАРИАНТОВ МОДЕРНИЗАЦИИ

Проведя анализ полученных данных по расчетам материальных балансов и результатов исследований НИИ «Ярсинтез», были выбраны следующие варианты модернизации.

1. Оставить смесь катализаторов ИМ-2201+КДМ, провести замену секционирующих решеток на оптимизированные, что позволит снизить коксообразование в нижних частях кипящего слоя, а также увеличить конверсию на 5%, что в итоге даст увеличение выхода изобутилена.

Это потребует минимальных вложений, поскольку катализатор в системе остается тот же, не требуется закупка нового, замена секционирующих решеток

решит проблему с повышенным коксообразованием, что даст больший годовой пробег установки, повысит выход изобутилена.

2. Заменить катализатор на СПС, произвести замену секционирующих решеток на оптимизированные, а также улучшить систему пылеулавливания, что позволит добиться расхода катализатора $\sim 0,5$ кг/т изобутилена и увеличению выхода изобутилена, по сравнению с нынешней конфигурацией, на 41,6%.

Данное мероприятие является наиболее затратным, но в долгосрочной перспективе окажет положительный эффект, поскольку заметно увеличится выход изобутилена и потребуются меньше площади для хранения отходов катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы по проделанной работе:

1. Проведен анализ литературных источников по тематике рассматриваемых технологических процессов и оборудования.

По результатам анализа литературных данных сделан вывод, что в качестве основных способов оптимизации и модернизации возможно использование оптимизированных секционирующих решеток, модернизированных систем пылеулавливания и новых типов катализаторов.

2. Выявлены проблемы на действующем оборудовании, предложены варианты исправления данных проблем.

Основными проблемами являются недостаточный годовой пробег из-за повышенного коксования при использовании катализаторов ИМ-2201 и КДМ и несовершенные системы пылеулавливания. Для устранения данных проблем предложены варианты замены катализаторов, замены секционирующих решеток в реакторе на оптимизированные и модернизация системы пылеулавливания.

3. Произведен расчет материальных балансов для используемой на производстве смеси катализаторов ИМ-2201 и КДМ, а также для предлагаемых КДИ-М и СПС.

Расчет материального баланса для смеси катализаторов ИМ-2201 и КДМ, и для индивидуальных катализаторов КДИ-М и СПС показал, что при одной и той же загрузке по сырью, возможно увеличение выхода изобутилена на 27,2% и 41,6% соответственно.

4. По результатам проделанной работы для модернизации процесса дегидрирования изобутана предложено два варианта. Первый включает в себя замену секционирующих решеток на оптимизированные и продолжение работы на смеси катализаторов ИМ-2201 и КДМ. Это позволит нивелировать недостаток КДМ выраженный повышенным коксообразованием. Вторым вариантом заключается в замене смеси катализаторов на катализатор СПС, замена секционирующих решеток и модернизация системы пылеулавливания. Это

позволит увеличить выход изобутилена и снизить расход катализатора до ~0,5 кг/т продукта. Также это окажет положительный экологический эффект.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Литвинов О.Б. Основы технологии синтеза каучуков. - М.:Химия, 1972. – 528с.
2. Миракла И. Метод дегидрирования изобутана. Патент. Россия №5010201/04
3. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры, -М.:Химия, 1986. - 224с
4. А.И. Богомоллов, А.А. Гайле, В.В. Громова, Химия нефти и газа, - СПб:Химия, 1995. – 448с.
5. В.Д. Рябов, Химия нефти и газа. -М.:Издательство «Техника», 2004. – 288 с.
6. Такияма Йосихиро. Исследование прямого синтеза изобутилена и бутана // Kyushu daigaku Kogaku Shuho=Technol Repots Kyushu Univ. – 1998-71 №4 с.340-342
7. Н.Н. Лебедев, Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. -М.:Химия, 1988. – 592с.
8. О.Б. Литвин, Основы технологии синтеза каучуков. -М.:Химия, 1972. - 526с.
9. Э.А. Майер, Эффективная практика глубокой переработки газового сырья в химическую продукцию на предприятиях ОАО «СИБУР Холдинг» и используемые технологические процессы. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. – 476 с.
10. А.А. Ламберов, С.Р. Егорова, Х.Х. Гильманов, А.Н. Катаев, Г.Э. Бекмухамедов, Опытно-промышленные испытания микросферического алюмохромового катализатора КДИ-М в процессе дегидрирования изобутана, Катализ в промышленности. 2017. №5. С. 30-34.
11. Г.Р. Котельников, В.П. Беспалов, Каталитические процессы и катализаторы ОАО «НИИ «ЯРСИНТЕЗ», Катализ в промышленности. 2007. № 2. С. 59-63.

12. С.М. Комаров, Г.Р. Котельников, Н.П. Рогозина, Перемешивание катализатора на секционирующих решетках в реакторе с кипящим слоем дегидрирования парафиновых углеводородов, Катализ в промышленности. 2005. № 5. С. 42-47.

13. С.М. Комаров, Г.Р. Котельников, Н.П. Рогозина, Б.К. Смирнов, В.М. Никитин, И.А. Магсумов, Новая система пылеулавливания блоков дегидрирования парафиновых углеводородов с кипящим слоем катализатора, Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 38-43.

14. Официальный сайт Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Микросферические катализаторы серии КДМ для дегидрирования парафинов в кипящем слое http://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1472 (дата обращения: 01.06.2020)

15. Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Разработка методики увеличения ресурса работы катализатора дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели реактора. Катализ в промышленности № 1, 2012, с. 40–50

16. Аверко-Антонович Л.А. Химия и технология синтетического каучука. - М.: Химия, Колос, 2008. - 357 с.

17. Тимофеев В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб.пособие для вузов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. - 2-е изд., перераб. - М.: Высш. шк., 2003. -536 с.

18. Sanfilippo D., Miracca I. Dehydrogenation of paraffins: synergies Between catalyst design and reactor engineering // Catal. Today. 2006. V. 111. № 1—2. P. 133—139.

19. Weckhuysen B., Schoonheydt R. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts // Catal. Today. 1999. № 51. P. 223—232.

20. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования // Промышленный катализ в лекциях. 2006. № 6. С. 53—98.

21. Пахомов Н.А., Молчанов В.В., Золотовский Б.П., Надточий В.И., Исупова Л.А., Тихов С.Ф., Кашкин В.Н., Харина И.В., Балашов В.А., Танашев Ю.Ю., Парахин О.А. Разработка катализаторов дегидрирования низших С3—С4 парафинов с использованием продуктов термоактивации гиббсита // Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск. С. 13—19. 19.

22. Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А., Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Егорова С.Р. Оптимизация технологии носителей для производства промышленных микросферических алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов // Катализ в промышленности. 2010. № 1. С. 53—61.

23. Пат. 2322290 Российская Федерация. Катализатор, способ его получения и процесс дегидрирования С3—С5 парафиновых углеводородов в олефины / Молчанов В.В., Пахомов Н.А., Исупова Л.А. и др. Оpubл. 20.04.2008.

24. Kashkin V.N., Lakhmostov V.S., Zolotarskii I.A., Noskov A.S., Zhou J.J. Studies on the onset velocity of turbulent fluidization for alpha-alumina particles // Chem. Eng. J. 2003. . V. 91. P. 215—218.

25. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Катализаторы и процессы дегидрирования парафиновых и олефиновых углеводородов // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 72—85.

26. Ильин В.М., Веклов В.А., Павлова И.Н., Касьянова Л.З., Баженов Ю.П., Сайфуллина А.А. // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 47.

27. Buyanov R.A., Pakhomov N.A. // Kinetics and Catalysis. 2001. V. 42. № 1. P. 64.

28. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 400 с.

29. Пат. СССР 492112. Оpubл. 15.12.1994.

30. Пат. РФ 1571840. Оpubл. 10.01.2000.

31. Тарабан Е.А., Симагина В.И. // Катализ в промышленности. 2002. № 4. С. 14

32. Н.А. Пахомов, О.А. Парахин, Е.И. Немыкина, В.В. Данилевич, М.П.

Чернов, В.А. Печериченко Разработка и опыт промышленной эксплуатации микросферического алюмохромового катализатора КДМ дегидрирования изобутана в кипящем слое / Катализ в промышленности, № 3, 2012, с. 65-75.

33. Котельников Г.Р., Беспалов В.П., Сиднев В.Б., Качалов Д.В. // Катализ в промышленности. 2009. № 1. С. 38

34. Официальный сайт ОАО «Синтез-Каучук». Катализатор ИМ-2201 С, ИМ-2201 П. URL: <http://www.kauchuk-str.ru/?event=article&cat=19&mes=32> (дата обращения: 01.06.2020)

35. Егорова С.Р., Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э. // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 47

36. Пат. РФ 2325227 (ОАО «Нижекамскнефтехим»). Оpubл. 27.05.2008

37. Пат. РФ 2538960 (ОАО «Нижекамскнефтехим»). Оpubл. 10.01.2015

38. Пат. РФ 2271860 (Борисова Т.В.) Оpubл. 20.03.06

39. Пат. РФ 2256499 (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН). Оpubл. 20.07.05

40. Pinakov V.I., Stoyanovsky O.I. et al. // Chemical Engineering Journal. 2005. V. 107. P. 157.

41. Гильманов Х.Х., Нестеров О.Н., Ламберов А.А., Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Егорова С.Р., Гильмуллин Р.Р. // Катализ в промышленности. 2010. № 2. С. 31

42. Егорова С.Р., Ламберов А.А., Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Гильманов Х.Х., Гильмуллин Р.Р., Нестеров О.Н. // Катализ в промышленности. 2011. № 2. С. 32

43. Пат. 1366200 (РФ). Способ дегидрирования парафиновых углеводородов С₃-С₅ / Г.Р. Котельников, Р.К. Михайлов, Р. Йеци и др.