

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

Заведующий кафедрой органической и
экологической химии

д. х. н.
Т.А. Кремлева

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
магистра

**ОБЗОР РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НЕФТЯНОГО
СЫРЬЯ: УСЛОВИЯ, ПРОДУКТЫ, НАПРАВЛЕНИЯ
ДАЛЬНЕЙШЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

Направление 04.04.01 Химия
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения

Шевченко Дмитрий Павлович

Научный руководитель
к. т. н., к. фил. н., доцент

Гуров Юрий Петрович

Рецензент

Тюмень 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1. Дегидрирование.....	6
1.2. Дегидрирование нафтенос с образованием ароматических углеводородов	8
1.3. Производство стирола (винилбензола или фенилэтилена).....	9
1.4. Дегидрирование алканов	11
1.5. Дегидрирование олефинов.....	13
1.6. Реакция дегидрирования пропана	15
1.7. Краткое описание бутадиена и области применения	20
1.8. Физические характеристики бутадиена	20
1.9. Методы получения бутадиена-1,3	21
1.9.1. Метод Лебедева, как первый метод изготовления бутадиена-1,3	21
1.9.2. Получение бутадиена-1,3 по Кучерову-Остромысленскому.....	22
1.9.3. Получение бутадиена-1,3 по методу Реппе	23
1.9.4. Получение бутадиена-1,3 дегидрированием н-бутана	24
1.10. Физико-химические основы метода одностадийного дегидрирования н-бутана.....	28
1.11. Катализаторы процесса дегидрирования	31
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ МЕТОДА ОДНОСТАДИЙНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ БУТАНА	35
2.1. Выбор и обоснование технологической схемы установки	35
2.2. Характеристики сырья и готовой продукции	37
2.3. Описание технологической схемы	39
2.3.1. Испарение и нагрев сырья	40
2.3.2. Дегидрирование бутана и подогрев воздуха для регенерации	41
2.3.3. Охлаждение контактного газа	43
2.4. Предлагаемое техническое решение	44
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ	47
3.1. Материальный расчёт установки дегидрирования н-бутана	47
3.1.1. Материальный расчёт реакторного блока в режиме дегидрирования	50

3.1.2. Материальный расчёт реакторного блока в режиме регенерации	56
3.2. Тепловой расчёт реакторного дегидрирования н-бутана.....	58
3.2.1. Тепловой расчёт реакторного блока в режиме дегидрирования	58
3.2.2. Тепловой расчёт реакторного блока в режиме регенерации	61
3.3. Конструктивный расчёт реакторного блока дегидрирования н-бутана	63
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	66
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	67
ПРИЛОЖЕНИЕ А	71

ВВЕДЕНИЕ

В нефтеперерабатывающей промышленности химические процессы широко используются для получения ряда ценных нефтепродуктов и улучшения их качества. Применение химических процессов даёт возможность более глубокой переработки нефти для получения нефтепродуктов, несодержащих тяжёлые нефтяные фракции, в таких количествах, которые превышают их содержание в исходной нефти в 1,5 — 2 раза.

Химические процессы дают возможность получать сырьё для большого количества нефтехимических производств. Самые важные это ненасыщенные углеводороды, к которым относятся: этилен, пропилен, бутилены, бутадиен и ароматические углеводороды, к которым относятся: бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, изопропилбензол. В итоге, из такого сырья мы получаем огромное количество ценных продуктов. Таких как: пластмасса, синтетические каучуки, синтетические волокна, моющие средства.

Использование ряда химических процессов делает возможным повышение качества светлых нефтепродуктов и масел. Качествами светлых нефтепродуктов являются: обессеривание, стабильность, коксуемость, цвет, взрывоопасность.

Процессы дегидрирования имеют большое значение в промышленности.

В качестве сырья для изготовления синтетического каучука и пластических масс, в промышленности, используются бутадиен (дивинил), изопрен, стирол. Все они являются продуктами дегидрирования.

В ситуации повышенной потребности на полиэтилен, полипропилен и другого сырья процессов полимеризации, актуальной реакцией является дегидрирование лёгких алканов. Современной тенденцией эволюции процесса дегидрирования может служить переход к использованию, отвечающих всем современным техническим и экологическим условиям, новых видов катализаторов.

Целью данной работы являлось изучение реакций дегидрирования, а также, на примере получения бутадиена-1,3, произвести оптимизацию процесса производства методом одностадийного дегидрирования н-бутана.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

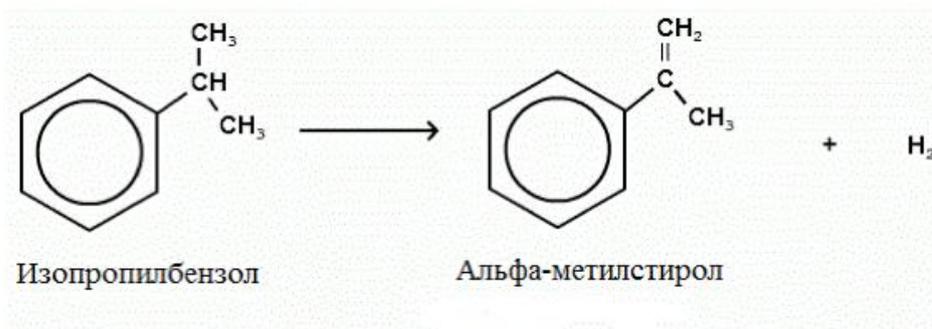
- 1) Рассмотреть методы каталитического дегидрирования алканов C_2-C_5 для получения олефинов (этилена, пропилена), изобутелена и диенов (бутадиена, изопрена).
- 2) Для производства получения бутадиена-1,3, выбрать и обосновать технологическую схему установки.
- 3) Внести технологические изменения в выбранную схему производства с целью улучшения технологических параметров.
- 4) Произвести полный расчёт материального и теплового баланса.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Дегидрирование

Дегидрирование – это реакция, в процессе которой происходит удаление, от органического соединения, молекулы водорода (H_2). Сама по себе реакция является обратимой, и противоположная ей реакция называется гидрирование. В настоящее время, самыми распространенными в промышленности процессами дегидрирования являются:

- дегидрирование спиртов;
- дегидрирование алкилароматических соединений и парафинов [1].



Процессы дегидрирования характеризуются следующими свойствами:

- Реакция дегидрирования проходит с увеличением объёма, так как, как было упомянуто выше, реакция является обратимой. В процессе дегидрирования, снижение давления и температуры поможет добиться максимального смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции (целевого продукта). [1].
- Так как, реакция дегидрирования эндотермическая, сопровождается поглощением тепла, она проводится в условиях высоких температур до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- В нефтехимической промышленности процессы дегидрирования протекают в адиабатических реакторах при высоком разбавлении паром. Пар способствует снижению парциальных давлений компонентов.

- «В качестве катализаторов, в процессе дегидрирования, применяются металлы (например, серебро, медь, платина, никель, палладий) и оксиды (например, оксид железа, оксид хрома, оксид цинка и оксид молибдена)».

Основной проблемой процессов дегидрирования является жесткие термодинамические условия, которые требуются для установления термодинамического равновесия. Причиной этого является увеличение числа молей во время процесса и эндотермичность реакции. В конечном итоге это приводит к нехватке свободной энергии, сопровождающей реакцию.

На основании этого процессы дегидрирования проводят при таких температурах, при которых активизируются следующие побочные реакции [2]:

- Коксообразование - дезактивируют катализатор;
- Скелетная изомеризация;
- Крекинг (наряду со скелетной изомеризацией снижает избирательность процесса).

Метод окислительного дегидрирования был разработан как альтернатива. Суть метода заключается в присутствии молекул кислорода во время реакции дегидрирования. Данный процесс характеризуется необратимостью, экзотермичностью.

К достоинствам метода можно отнести: отсутствие термодинамических ограничений, что позволяет проводить процесс при более низких температурах без активации побочных реакций.

Недостатками процесса окислительного дегидрирования являются: низкая избирательность по целевым продуктам и образование побочных кислородосодержащих соединений [3].

Процессы дегидрирования разделяются на:

- Дегидрирование спиртов
- Дегидрирование алканов
- Дегидрирование алкилароматических соединений
- Дегидрирование углеводородов.

При нагревании углеводородов до определенной температуры происходит разрыв С - С связи (расщепление или крекинг) или углерод - водородной связи (дегидрирование). Направление процесса зависит от температуры, давления, наличия катализатора, продолжительности пребывания реагентов в зоне высоких температур [3].

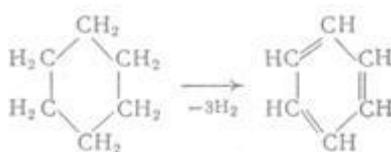
Выделяют основные реакции дегидрирования:

- Дегидрирование шестичленных нафтенов;
- Изомеризация пятичленных нафтенов в шестичленные с дальнейшим их дегидрированием до Аг (дегидроизомеризация);
- Дегидроциклизация алканов ($C_nH_{2n+2} \leftrightarrow C_nH_{2n-6} + 4H_2 - Q$);
- Циклодегидрирование олефинов ($C_nH_2 \leftrightarrow C_nH_{2n-6} + 3H_2$).

1.2. Дегидрирование нафтенов с образованием ароматических углеводородов

Важную роль в нефтехимической промышленности занимает реакция дегидрирования нафтенов. Её полезность заключается в повышении октанового числа бензина за счёт образования ароматических углеводородов. Из нафтеных углеводородов происходит наиболее полное и быстрое дегидрирование шестичленных циклов [3].

Получение ароматических углеводородов дегидрированием нафтенов представлено на следующем примере [3]:



Согласно исследованиям, содержащиеся в бензине, начальные нафтеные углеводороды имеют октановое число 65—80 баллов. При высоком содержании в сырье нафтеных углеводородов, выход ароматических углеводородов резко возрастает (к примеру, увеличение выхода бензола на 30—40%).

Для достижения высокой эффективности каталитического риформинга, дегидрирование нафтеновых углеводородов должно сопровождаться одновременным протеканием других реакций. Так как увеличение октанового числа бензина во многом зависит от содержания в нём неконвертированных парафиновых углеводородов. Неконвертированные парафиновые углеводороды значительно снижают октановое число [3].

1.3 Производство стирола (винилбензола или фенилэтилена).

Для производства полимерных материалов, одним из основных мономеров является стирол. Он представляет собой бесцветную жидкость со специфическим запахом. Как правило, стирол ядовит и обладает раздражающим и канцерогенным эффектом, поэтому его относят ко второму классу опасности.

Стирол получается при дегидрировании этилбензола, процесс которого можно описать уравнением:



Дегидрирование проводится при температуре 560-600°C в адиабатическом реакторе, который представляет собой стальной аппарат цилиндрической формы с крышкой и дном в виде конуса. Дно футеровано изнутри огнеупорным материалом. Катализаторами служат оксиды и сульфиды металлов (например, оксид железа, оксид магния, оксид цинка, оксид меди) [7]. Процесс дегидрирования протекает с поглощением тепла и увеличением объёма газообразных продуктов. Из-за повышения температуры и понижения общего давления и парциального давления этилбензола происходит смещение термодинамического равновесия вправо. В промышленности, для уменьшения парциального давления, в реакционную смесь добавляют прогретый водяной пар.

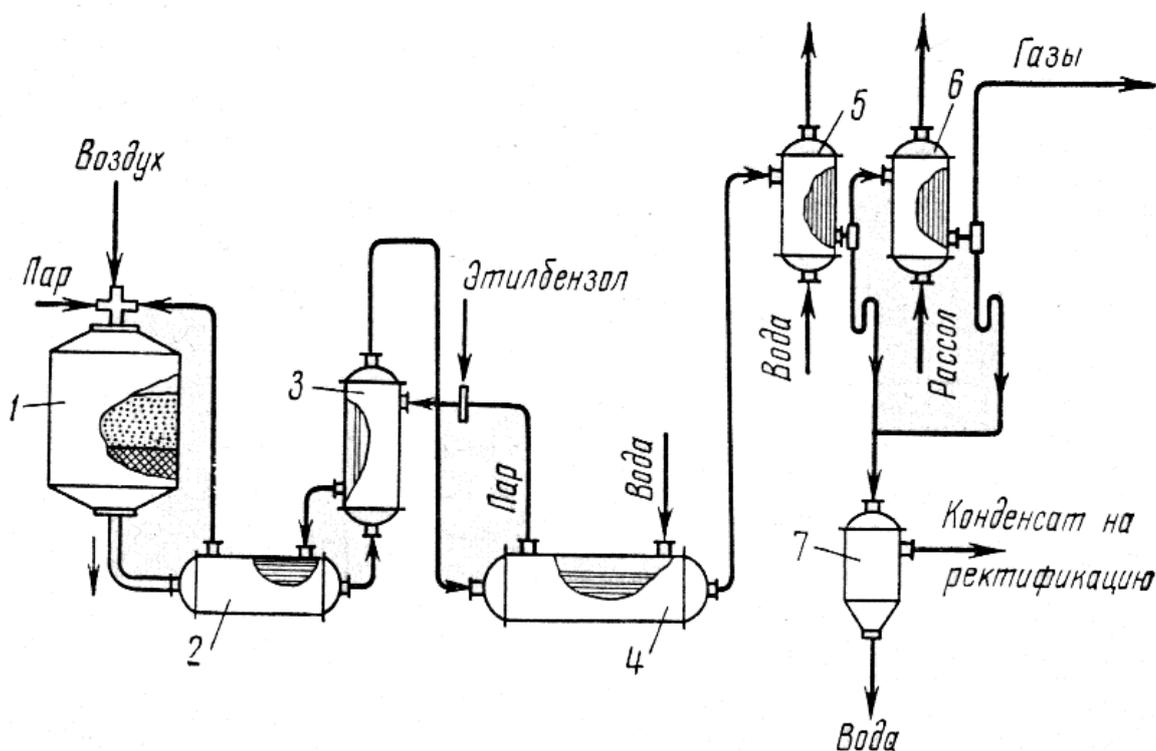


Рисунок 1 – Схема установки для производства стирола

Процесс производства стирола состоит из двух стадий:

1. Дегидрирование этилбензола;
2. Выделение стирола – ректификата.

На рисунке 1 приведена технологическая схема получения стирола из этилбензола. Смесь этилбензола с водяным паром проходит испаритель 3 и пароперегреватель 2. Смесь нагревается контактными газами до температуры 530°C, после этого поступает в реактор 1. Тепло, необходимое для дегидрирования, подводится с перегретым водяным паром. Регенерация катализатора осуществляется при продувке его воздухом. Контактные газы охлаждаются в пароперегревателе, испарителе и котле-утилизаторе 4, после чего поступают в конденсаторы 5 и 6, в которых конденсируются углеводороды, которые содержат в себе стирол и воду. В отстойнике 7 происходит отделение конденсата от воды, далее конденсат направляется на ректификацию. Несконденсировавшиеся газы используются в качестве топлива [7].

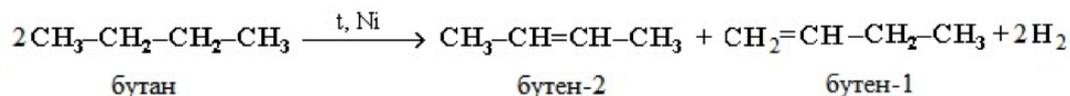
Стирол является важным элементом в производстве полистирола, термоэластопластов, различных лакокрасочных композиций.

1.4. Дегидроциклизация алканов

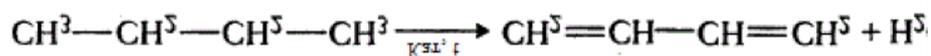
Алканы – ациклические углеводороды линейного или разветвлённого строения. Общая формула алканов: C_nH_{2n+2}

Процесс дегидрирования насыщенных углеводородов, принадлежащих к классу алканов, происходит при высоких температурах (до 650 °С). В процессе применяются такие катализаторы, как платина Pt, палладий Pd, никель Ni, железо (III), оксиды хрома, железа и цинка. «Основными факторами, влияющими на дегидрирование алканов, являются длина цепи и температура процесса» [3].

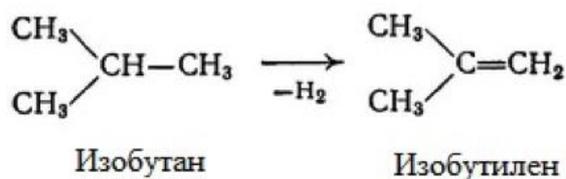
«Дегидрирование этана, пропана и бутана протекает при температуре 500 °С с использованием никелевого катализатора». Продуктами процесса дегидрирования этана, пропана и бутана являются алкены, к ним относятся: этен, пропиен и бутен, причем в случае дегидрирования бутана образуется смесь алкенов, состоящая из бутена-1 и бутена-2.



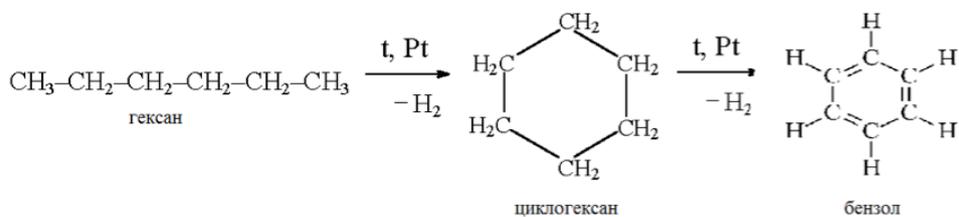
Дегидрирование бутана происходит при температуре 500-650 °С в присутствии оксида хрома в качестве катализатора. Продуктом реакции является бутадиен-1,3, один из крупнотоннажных мономеров в производстве синтетического каучука.



Изобутилен является ценным сырьём для нефтехимии. Одним из методов промышленного получения изобутилена является дегидрирование изобутана. «Процесс протекает на алюмохромовом катализаторе при температуре 550 - 600 °С».

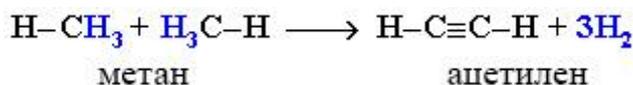


В процессе дегидрирования, из алканов, имеющих в своей цепи более четырёх атомов углерода С, образуются устойчивые циклоалканы. Если алканы в своей цепи имеют шесть и более атомов углерода (к примеру, гексан, гептан, октан), то при дегидрировании образуются шестичленные циклы. При дальнейшем дегидрировании получают более устойчивые соединения – арены. Данный процесс протекает при температуре 300-400 °С, с использованием платинового катализатора и при наличии алкильных радикалов. В качестве примера, приведём реакцию получения бензола из гексана [8].



При дегидрировании алканов, имеющих в своей цепочке пять атомов углерода, в основной цепочке образуются пятичленные циклы.

Помимо этого, существует процесс дегидрирования метана по межмолекулярному механизму. Данный процесс протекает при температуре 1500 °С. Целевым продуктом при таком механизме является ацетилен [2].

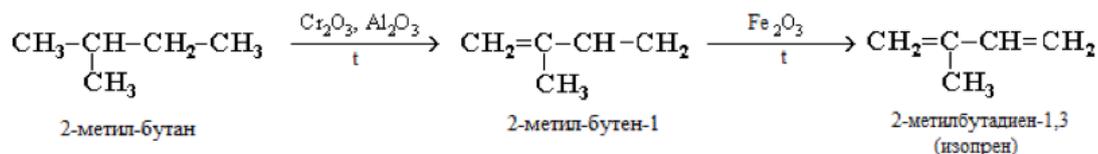


«Одним из важных промышленных процессов дегидрирования является синтез мономера изопрена». Из него получают ценный изопреновый каучук.

Данный процесс происходит в две стадии.

На первой стадии происходит дегидрирование изопентана до изоамиленов при температуре 530 - 610 °С. Здесь используется алюмохромовый катализатор. Процесс дегидрирования осуществляется в кипящем слое катализатора, то есть, когда частицы катализатора поддерживаются в парящем состоянии за счет восходящего потока воздуха. Это, так называемая, особенность первой стадии.

На второй стадии изоамилены дегидрируются на железокалиевом катализаторе при температуре 550 - 650 °С в присутствии водяного пара [2].



1.5. Получение олефинов с помощью реакции дегидрирования

Для получения диенов, оптимальная температура прохождения реакции составляет 600 - 700 °С. Достижение достаточной селективности процесса дегидрирования можно достичь, снизив парциальное давление углеводородов и время контакта. На практике процесс получения диенов реализован в двух вариантах:

- дегидрирование олефинов при атмосферном давлении.

«Разбавителем здесь выступает водяной пар. Процесс осуществляется по технологии НПП «Ярсинтез», в присутствии фосфатного катализатора, либо по технологии «Philips», с использованием катализатора на основе оксида железа. Поддерживание температуры реакции и снижение закоксовываемости осуществляется за счёт использования водяного пара. Снижение парциального давления углеводородов этого сделать не позволяет» [9];

- вакуумное дегидрирование на алюминиево-хромовом катализаторе.

В данном методе, процесс превращения парафина в диен проходит в одну технологическую стадию. [8].

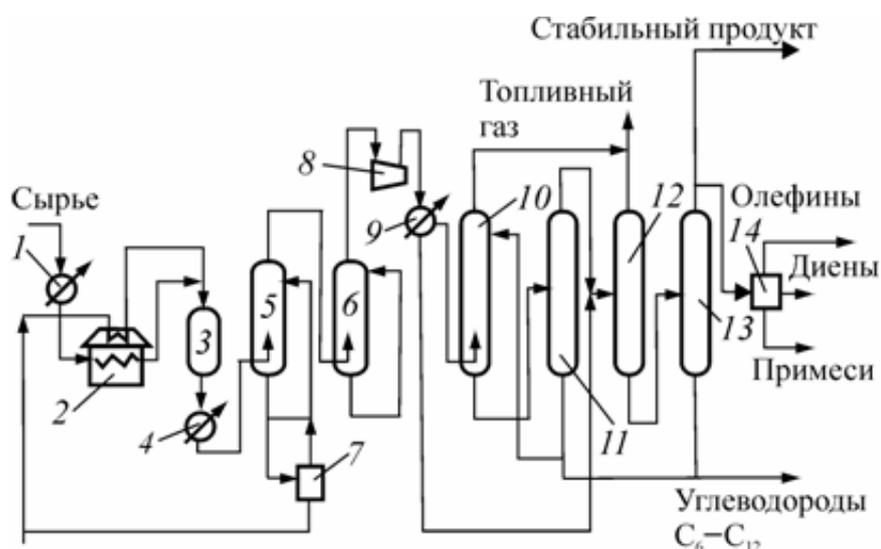


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема дегидрирования бутенов и изоамиленов

«Дегидрирование бутенов и изопентиленов в присутствии фосфатных катализаторов проводят на неподвижном слое катализатора, изготовленного в форме таблетки».

Реакция дегидрирования и окислительная регенерация чередуются между собой, что делает процесс непрерывным. Это достигается за счёт поочерёдной работы двух реакторов. [9].

В теплообменнике 1 и печи 2 происходит нагревание исходного сырья. Далее происходит смешивание сырья и водяного пара, с последующим отправлением полученной смеси в один из реакторов 3. (См. рисунок 2). Выходящий из реактора контактный газ проходит котел-утилизатор 4. Далее он поступает на очистку скрубберы 5, 6, которые орошаются дизельным топливом и водой соответственно. В скрубберах 5, 6 водяной пар конденсируется, в отстойнике 7 отделяется от органической пары и возвращается обратно в цикл реакции. Рабочий цикл проходит 15 мин. [9].

Охлажденный и очищенный контактный газ проходит процесс переработки по технологии «Ярсинтез». В системе адсорбер—десорбер 10,11, происходит отбор, несконденсировавшихся при процессе сжатия, углеводородов. Суммарный сжиженный поток из конденсатора 9 и десорбера 11 поступает на колонны 12,13 для отделения низко- и высококипящих примесей.

После этого, он направляется далее на блок экстрактивной ректификации 14. В блоке экстрактивной ректификации 14, целевой продукт (диен) отчищается от остальных примесей и непревращённого олефина.

Одним из процессов дегидрирования бутана, изопентана или смеси изопентана и изопентилена является технология «CATADIENE». Схема технологического процесса точно такая же, как и у процесса «Катофин» [8].

В печи происходит подогрев сырья. Далее подогретое сырьё поступает в любой из двух, параллельно работающих реакторов с неподвижным слоем катализатора. В блоке закаливания происходит закалка продукта реакции. После этого, продукт реакции компримируют, охлаждают. После чего, он проходит процесс разделения на жидкую и газовую фазы в низкотемпературной секции. Жидкие продукты стабилизируют в колонне. В узле экстракции происходит получение диенов наивысшей чистоты. Катализатор подвергается регенерации воздухом, вакуумированию и восстановлению [8].

Процесс дегидрирования осуществляют в присутствии алюмохромового катализатора при следующих условиях:

- температура 540-650°C;
- остаточное давление 13,5-34 Кпа;
- выход диенов 0-65 масс. %.

1.6. Реакция дегидрирования пропана

Пропилен служит сырьём для производства полипропилена, полиакрилонитрила, акролеина и акриловой кислоты. В настоящее время количество производимого пропилена не соответствует, стабильно растущему на него спросу. В основном он выступает в качестве побочного продукта каталитического и термического крекинга, в процессе пиролиза нефти, газойля и сжиженных газов.

В современном мире нефтехимии, актуальной задачей является нахождение и разработка современных, альтернативных методов получения пропилена. Важным сырьём которого является нефть [10, 11].

Процесс каталитического дегидрирования пропана является наиболее перспективным для получения пропилена. Главными преимуществами данного процесса являются:

- возможность получения пропилена высокого качества
- отсутствие необходимости в дальнейшей переработки

Пропилен является продуктом реакции дегидрирования пропана. Она обратима и эндотермична. Уравнение данной реакции выглядит следующим образом:



В процессе дегидрировании пропана протекает ряд побочных реакций:

- гидрогенолиз
- коксообразование.

«Интенсивность протекания побочных реакций во многом определяется составом используемого катализатора и условиями проведения реакции» [12, 13].

Основываясь на принципе Ле-Шателье, повышение выхода целевого продукта возможно благодаря увеличению температуры и уменьшению давления. Дегидрирование пропана начинается при температуре 525 °С. При температуре 550 °С выход пропилена увеличивается в 2,2 - 3,5 раза. Дальнейшее повышение температуры является бессмысленным, так как увеличение температуры процесса приводит к усилению реакций крекинга, за счёт быстрого увеличения количества водорода в продуктах реакции [14].

Для избавления от закоксовывания в реакционную смесь добавляют водород. При этом конверсия пропана уменьшается с увеличением соотношения $\text{H}_2/\text{алкан}$ (см таблица 1). Для равновесия степени превращения пропана требуется подбор оптимальных условий по температуре и соотношению водорода к пропану [15].

Зависимость равновесной конверсии пропана от температуры в смеси

Т, °С	Равновесная конверсия пропана, %	
	H ₂ /C ₃ H ₈ = 0	H ₂ /C ₃ H ₈ = 0,25
525	24,0	17,1
550	31,5	24,9
575	40,1	34,0
600	49,3	44,1
630	60,5	56,3

В процессе дегидрирования низших алканов применяются два вида катализаторов: окисно-хромовые и металлические. Чаще всего применяется платиновый катализатор.

На оксидных катализаторах осуществляется активация связи углерод-водород. Происходит отрыва водорода, вследствие образования связи кислород-водород. Энергия такой связи приблизительно равна энергии связи углерод-водород. Такой отрыв водорода невозможен на металлических катализаторах. Так как, связь металл-водород сильно слабее связи углерод-водород [16].

В последние годы всё больше стараются перейти от оксидно-хромовых катализаторов к платиносодержащим. Так как платиновые катализаторы обладают повышенной селективностью, вследствие большей способности к активации связи С-Н, чем к разрыву связи С-С. Однако, процесс коксообразования происходит более интенсивнее на платиновых катализаторах, чем на оксидно-хромовых. Побочные реакции, такие как, крекинг и коксообразование подвержены большей чувствительности к строению носителя, чем главная реакция. Примеси или неактивные центры на поверхности носителя способствуют разбавлению активных центров. Это даёт увеличение селективности процесса.

Существует несколько вариантов проведения дегидрирования лёгких углеводородов для получения нефтехимической продукции. Процессы, используемые катализаторы и условия проведения реакции показаны таблице 2.

Таблица 2

Процессы дегидрирования лёгких углеводородов, осуществляемые на производствах.

Показатели	Процесс			
	Catofin	Oleflex	STAR	Snamprogetti/ Yarsintez
Реактор	Адиобатический с неподвижным слоём катализатора	Адиобатический с неподвижным слоём катализатора	Реактор ДГ + адиабатический оксиреактор	Адиобатический с кипящим слоём катализатора
Режим работы	Циклический	Непрерывный	Циклический	Непрерывный
Сырьё	Парафины C ₃ или C ₄			
Катализатор	CrO _x /Al ₂ O ₃ с щелочным промотором	Pt-Sn/Al ₂ O ₃ с щелочным промотором	Pt-Sn на ZnAl ₂ O ₄ /CaAl ₂ O ₄	CrO _x /Al ₂ O ₃ с щелочным промотором
Подвод тепла	Тепло, образованное при регенерации	Межстадийный подогрев	Обогрев реактора ДГ	Тепло, добавленное при регенерации
Температура, °С	590-650	550-620	ДГ: 550-590 ОДГ: <600	550-600
Давление, бар	0,3-0,5	2-5	ДГ: 5-6 ОДГ: <6	1,1-1,5
Длительность цикла	15-30 мин	Непрерывно	8 ч	Непрерывно
Конверсия, %				
C ₃	48-65	25	40	40
C ₄	60-65	35	-	50

Показатели	Процесс			
	Catofin	Oleflex	STAR	Snamprogetti/ Yarsintez
Селективность, %				
C ₃	82-97	89-91	89	89
C ₄	93	91-93	-	91
Продукты	Олефины C ₃ или C ₄			
Особенности процесса			Комбинация ДГ + ОДГ	

Олово в составе катализаторов дегидрирования лёгких алканов модифицирует электронное состояние платины. Это происходит по двум причинам:

- переноса положительного заряда от Snn^+ к платине;
- образования платинооловяных сплавов с другой электронной структурой.

Кроме того, добавление олова уменьшает размер поверхностных ансамблей платины. Это препятствует протеканию реакций гидрогенолиза и коксообразования. Ещё одним способом снижения интенсивности протекания процессов коксообразования является введение щелочных металлов. Это способствует усилению основных свойств Al_2O_3 . Носители основного типа, предложенные в процессе STAR (цинк-алюминиевые и кальций-алюминиевые шпинели), помогут избавиться от необходимости введения щелочных активаторов [19].

Из выше сказанного следует, что применение платиновых катализаторов является наиболее перспективным для использования в реакции дегидрирования лёгких алканов.

Их применение позволит исключить дополнительную стадию введения щелочного металла в носитель кислотного типа (Al_2O_3) при синтезе катализаторов.

1.7. Краткое описание бутадиена и области применения

Бутадиен-1,3 или дивинил – это один из крупнотоннажных мономеров в производстве синтетического каучука. Из него изготавливают 1,4-цис-бутадиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-метилвинилпиридиновые, бутадиен-нитрильные и α -метилстирольные синтетические каучуки. Остальная часть идёт на синтез акрилонитрил-бутадиенстирольных пластиков адипонитрила, себаценовой кислоты, термоэластопластов и других продуктов.

По назначению мономера, бутадиен-1,3 делят на две марки: марки «А» и марки «Б».

Бутадиен-1,3 марки «А» бывает двух сортов: высший и первый сорт. Такой вид применяют при синтезе синтетического каучука путем стереоспецифической полимеризации. Данный процесс полимеризации требует повышенных требований к чистоте используемых мономеров. Это способствует к получению продукта высшего качества, превышающего по свойствам некоторые синтетические каучуки. К таким можно отнести 1,4-цисбутадиеновый синтетический каучук [21].

Бутадиен марки «Б» бывает только первого сорта. Он применяется в производстве хлоропрена, для синтеза латексов путём эмульсионной полимеризации, при производстве бутадиен-стирольных каучуков. [21].

Исходя из это бутадиен-1,3, как целевой продукт, обладает очень высокой потребностью и большим потенциалом для развития способов его получения.

1.8. Физические характеристики бутадиена

Бутадиен-1,3 представляет собой бесцветный газ с характерным неприятным запахом. Малорастворим в воде. Хорошо растворяется в бензоле и диэтиловом эфире, плохо растворяется в этаноле и метаноле. При температуре ниже $-4,5^{\circ}\text{C}$ он превращается в бесцветную подвижную жидкость [21].

Его структурная формула имеет вид: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Термические свойства:

Температура кипения при 760 мм рт. ст.....-4,41°C

Температура плавления при 760 мм рт. ст.....-108,9°C

Физические свойства:

Плотность бутадиена (при температуре кипения).....0,6211 кг/м³

Молярная масса.....54,09 г/моль

Плотность газа (по воздуху).....1,877

Давление насыщенного пара при 0°C.....1,194 атм

При температуре жидкого воздуха около -190°C бутадиен имеет кристаллическое строение. Бутадиен является горючим и взрывоопасным газом [21].

1.9. Методы получения бутадиена-1,3

К методам получения бутадиена-1,3 относят:

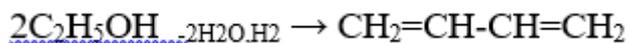
- каталитическое разложение этилового спирта по методу С.В. Лебедева;
- получение из ацетилена по методу Кучерова – Остромысленского;
- получение из ацетилена и муравьиного альдегида по методу Реппе;
- окислительное дегидрирование н-бутана;
- двух- и одностадийное дегидрирование н-бутана.

Каждый из них отличается между собой экономичностью, числом технологических стадий и видом используемого сырья.

1.9.1. Метод Лебедева, как первый метод изготовления бутадиена-1,3

Впервые в промышленности бутадиен-1,3 был получен по методу С.В. Лебедева в начале 30-х годов путём каталитического разложения этилового спирта. Что привело к созданию в СССР первого в мире промышленного производства синтетического каучука. Процесс проводился в одну стадию.

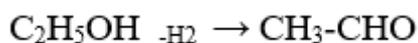
Уравнением химической реакции получения бутадиена-1,3:



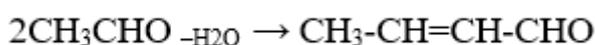
Реакция протекает в присутствии оксидного катализатора. Процесс проводится при $T = 370^\circ\text{C}$ и $P = 0,1\text{МПа}$.

Метод С.В. Лебедева состоит из 4 стадий:

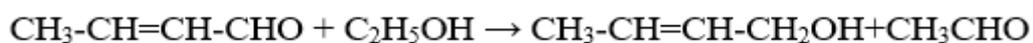
Стадия 1. Получение ацетальдегида дегидрированием этилового спирта:



Стадия 2. Конденсация ацетальдегида к до кротонового альдегида:



Стадия 3. Восстановление карбонильной группы водородом с дальнейшим образованием этилового спирта.



Стадия 4. Образование бутадиена-1,3 дегидрированием кротилового спирта:



Недостатками данного метода являются:

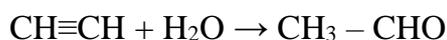
- низкая селективность;
- многостадийность;
- сложное разделение продуктов реакции.

К достоинствам данного метода можно отнести простоту аппаратного оформления технологического процесса. Но в настоящее время, этот метод, потерял промышленное значение.

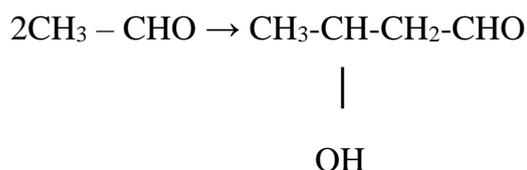
1.9.2. Получения бутадиена-1,3 по Кучерову – Остромысленскому

По методу Кучерова-Остромысленского, выделяют некоторое количество стадий синтеза бутадиена из ацетилен:

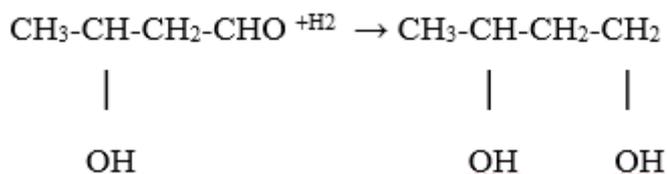
1) Образование ацетальдегида за счет гидратации ацетилена в присутствии катализатора HgSO₄. Оптимальные условия проведения процесса: T=92-97°C и P=0,1Мпа. Реакция Кучерова:



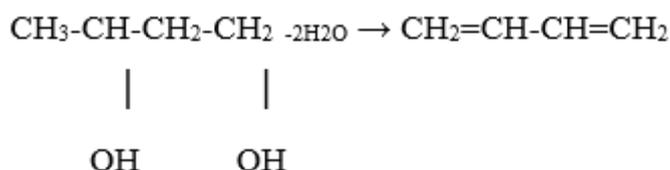
2) Альдольная конденсация полученного ацетальдегида. Условия проведения реакции: T=20°C и присутствие KOH



3) Каталитическому гидрированию в бутиленгликоль-1,3. Условия проведения реакции: T=55—70°C и P=30МПа:



4) образование бутадиена-1,3 путем дегидратации бутиленгликоля-1,3. Условия: T=270-280°C и P=0,1 Мпа. Катализатор-H₃PO₄:

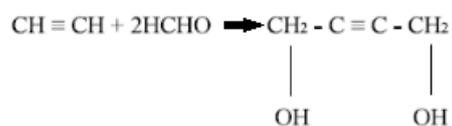


Выход целевого продукта составляет 80% от теоретического. В связи с сложностью осуществления процесса, его многостадийностью и дороговизной исходных продуктов, метод Кучерова-Остромысленского себя не оправдал.

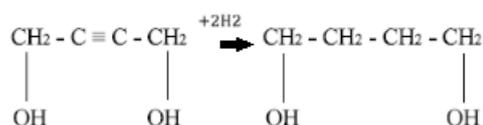
1.9.3. Получения бутадиена-1,3 по методу Реппе

Рассмотрим еще один способ получения бутадиена-1,3. Сущность данного метода заключается в получении бутадиена-1,3 из ацетилена через бутин-2-диол-1,4. Процесс проходит в 4 стадии:

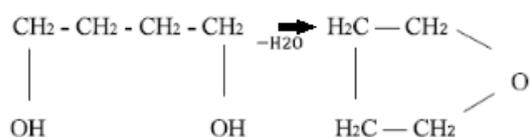
1) Образование бутиндиола-1,4 путём конденсации ацетилена с формальдегидом в присутствии ацетиленида меди (катализатор). Условия проведения реакции: $T=100^{\circ}\text{C}$ и $P=0,5$ МПа:



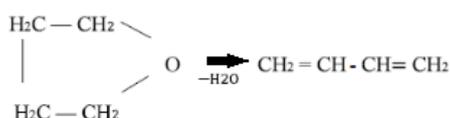
2) при $T=180-200^{\circ}\text{C}$ и $P=28$ МПа в присутствии катализатора – смесь Cr, Ni, Cu нанесенной на носитель, полученный бутиндиол -1,4 подвергается гидрированию в бутандиол-1,4:



3) Дегидратация полученного бутандиола-1,4 с применением катализатора- H_3PO_4 . Условия проведения реакции: $T=260^{\circ}\text{C}$ и $P=7$ МПа:



4) образование бутадиена-1,3 происходит за счет дегидратации тетрагидрофурана при $T=260-270^{\circ}\text{C}$ и $P=0,2$ МПа с использованием катализатора – Na_3PO_4 :



Метод Реппе не получил широкого распространения ввиду сложности технологического процесса и в настоящее время не представляет промышленного интереса. На смену ему пришли более выгодные способы получения дивинила. Например, каталитическое дегидрирование н-бутана.

1.9.4. Получение бутадиена-1,3 дегидрированием н-бутана

Процесс дегидрирования играет важную роль в нефтехимической промышленности, он лежит в основе синтеза ненасыщенных углеводородов,

которые являются ценными мономерами для производства синтетического каучука, а также различных органических продуктов.

Три способа технологического процесса производства бутадиена-1,3:

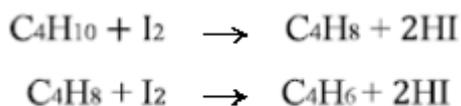
- окислительный;
- двухстадийное дегидрирование н-бутана;
- одностадийное дегидрированием н-бутана.

Способ 1. Окислительное дегидрирование н-бутана.

Процесс окислительного дегидрирования н-бутана представим следующими вариантами:

- окислительное дегидрирование в присутствии галогенов;
- окислительное дегидрирование кислородом с применением катализаторов.

При окислительном дегидрировании, в присутствии галогенов, протекают обратимые реакции. В качестве галогена используется I₂:



Уравнение процесса окислительного дегидрирования н-бутана кислородом:



Кислорода способствует смещению равновесия реакции в сторону получения дивенила. Данные реакции необратимы и экзотермичны. Они протекают при низких температурах и при высоком давлении. Однако, выход целевого продукта выше, чем при прямом дегидрировании. Это обуславливается их небольшой энергоемкостью.

Катализаторами окислительного дегидрирования н-бутана являются оксиды металлов переменной валентности IV, V и VI групп периодической системы [20].

Недостатком процесса окислительного дегидрирования н-бутана является маленький выход бутадиена. При селективности процесса дегидрирования н-бутана 50-60%, выход бутадиена составляет, всего лишь, 30-40%.

Способ 2. Двухстадийное дегидрирование н-бутана.

Технология получения бутадиена по состоит из следующих стадий:

- дегидрирование исходного сырья в бутены;
- выделение ББФ из контактного газа;
- выделение бутановой фракции из бутан-бутеновой фракции и возврат ее на первую стадию дегидрирования;
- дегидрирование бутиленовой фракции;
- выделение и очистка бутадиена.

На первой стадии образуются бутены. В качестве катализатора применяется хром-железо-цинковый катализатор К-5:



На второй стадии н-бутены превращаются в бутадиен-1,3. В этой стадии применяется катализатор К-16 либо кальций-никель-фосфатный катализатор:



Данные реакции являются обратимыми и эндотермическими. Для смещения химического равновесия реакции в сторону получаемого из н-бутена продукта повышают температуру и концентрацию исходных углеводородов, а парциальное давление углеводородов, наоборот, понижают.

Недостатки процесса двухстадийного дегидрирования:

- сложная технологическая схема;
- большие затраты пара;
- образование большего количества вторичных продуктов.

Способ 3. Одностадийное дегидрирование н-бутана

Приблизительно 53 % синтезируемого бутадиена-1,3 производят одностадийным способ дегидрирования н-бутана

Преимущества метода одностадийного дегидрирования бутадиена до

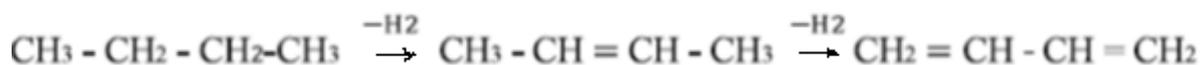
бутадиена-1,3 (метод «Гудри»):

- отсутствие необходимости разделения газовых смесей после каждой стадии;

-упрощённая технологическая схема;

- более низкие энерго- и капитальные затраты.

«Уравнение одностадийного дегидрирования бутана» [29]:



Способ получения бутадиена-1,3 методом одностадийного дегидрирования опишем следующим образом:

- очищение бутановой фракции;
- дегидрирование н-бутана в присутствии катализатора;
- сжатие реакционной массы и выделение из него фракции C4;
- выделение целевого продукта - дивинила из фракции C4
- отдувка углеводородов и регенерация катализатора.

Процесс одностадийного дегидрирования н-бутана протекает при следующих условиях: небольшое парциальное давление и высокая температура. Она не должна превышать температуру разложения бутана. Как правило, температура, данного процесса, находится в пределах $\leq 600^\circ\text{C}$. В данном методе пар для снижения парциального давления не применяется, вследствие этого процесс реализовывается под вакуумом [29].

К недостаткам одностадийного процесса дегидрирования можно отнести:

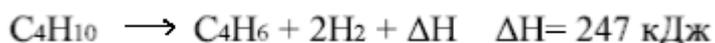
- короткие циклы контактирования и регенерации;
- низкий выход бутадиена -1,3 по сравнению с двухстадийным процессом.

Однако, несмотря на недостатки процесса одностадийного дегидрирования, данная технология очень популярна как в России, так и во всём мире. Это обуславливается следующими факторами: обилием сырья, т.к. наблюдается устойчивый рост производства сжиженных газов, а также наличием спроса из-за положительной тенденцией увеличения производства синтетических каучуков [22].

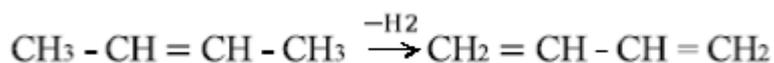
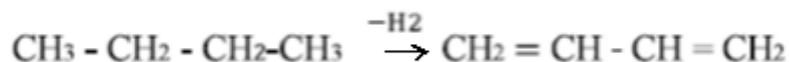
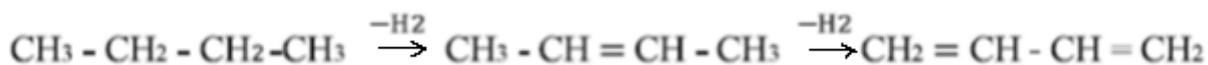
На основе изученных процессах получения бутадиена, я пришёл к выводу, что наиболее выгодным является процесс одностадийного дегидрирования бутана. «Хоть процесс одностадийного дегидрирования и обладает невысоким выходом целевого продукта (бутадиена-1,3), «но имеет ряд преимуществ: упрощенная технологическая схема, за счет отсутствия второй стадии процесса; уменьшение расхода водяного пара; а также регенерация катализатора».

1.10. Физико-химические основы метода одностадийного дегидрирования н-бутана

Общая запись «процесса» выглядит следующим образом:



Одностадийный процесс каталитического дегидрирования н-бутана выполняется по регенеративному принципу, в присутствии алюминио-хромового катализатора. Реакция проходит в одну стадию, в которой имеют место две последовательные реакции. Сначала проходит процесс получения бутилена. Потом происходит дальнейшее дегидрирование бутилена до получения целевого продукта. Уравнения реакций представлено ниже:



Согласно литературным источникам, скорость реакции с выделением бутадиена из бутилена в 25 раз больше, чем скорость реакции при дегидрировании н-бутана.

Равновесие реакции зависит от условий её проведения. Главными критериями являются температура и давление. Одностадийность процесса обеспечивается за счёт неувеличения, в полученной смеси, количества бутилена,

содержащегося в контактном газе. В крайнем случае, бутены вступят в реакцию дегидрирования

На рисунке 3, представлена зависимость состава смеси от температуры и давления. Из графика видно, что выход целевого продукта будет увеличиваться, если повышать температуру и понижать давление. Но повышение температуры приведёт к образованию вторичных реакций, что негативно скажется на селективности процесса. Поэтому установлена оптимальная температура процесса, которая равна 580-600°C. «Давление составляет 0,014 - 0,024 МПа». Такое значение достигается только в условиях вакуума. Разбавление водяным паром в данном случае не применяют. Так как используемые алюмохромовые катализаторы закоксовываются.

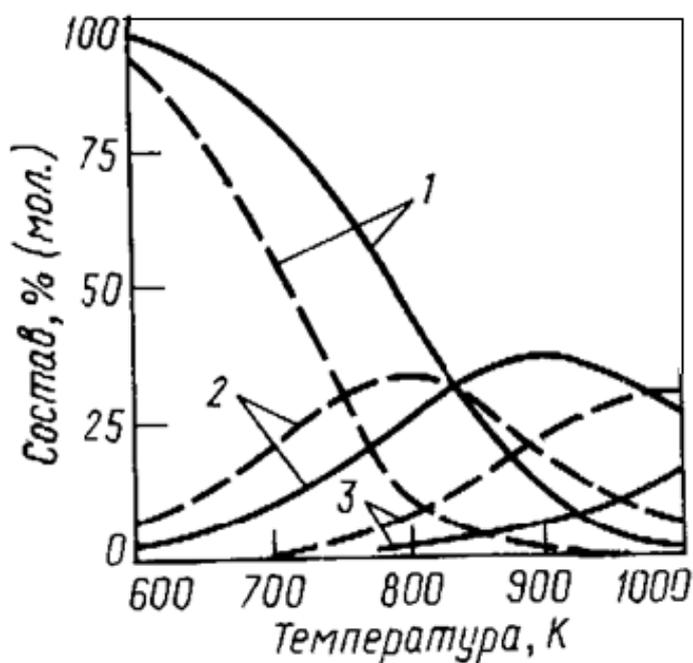
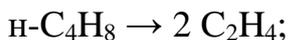
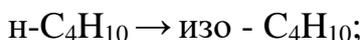
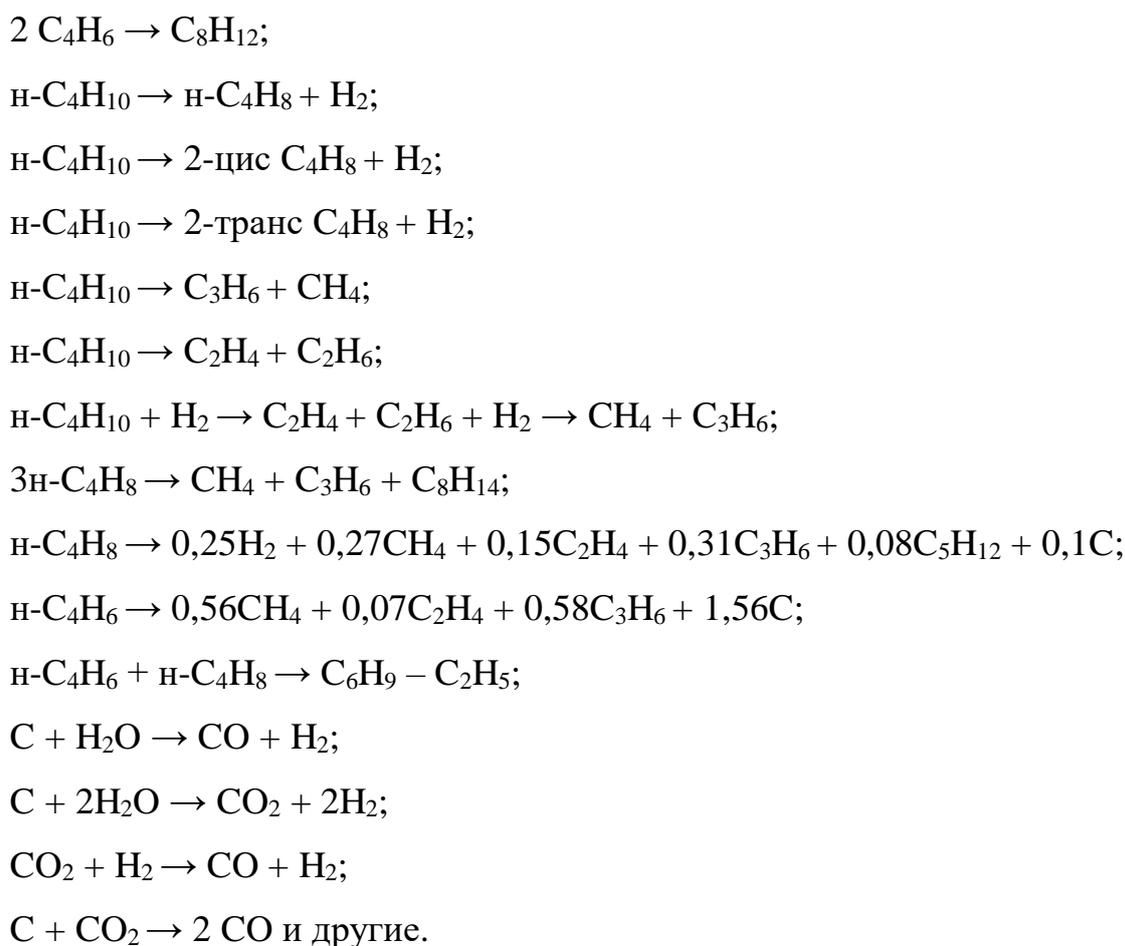


Рисунок 3 – «Зависимость состава равновесной смеси при дегидрировании бутана в бутены и бутадиен от температуры и давления. Сплошные линии - 0,1 МПа, штриховые-0,01 МПа. 1 – бутан; 2 – бутены; 3 – бутадиен» [30].

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





Оптимальные температура, давление, время контакта, применение эффективного катализатора, всё это является важными условиями проведения процесса. Соблюдение этих условий позволит сократить частоту появления побочных реакций.

При регенерации катализатора, с целью удаления с него образовавшегося кокса, выделяется тепло, необходимое для проведения эндотермической реакции дегидрирования в вакууме. Разогретый регенерированный катализатор выступает в роли теплоносителя. Для улучшения свойств катализатора, к нему добавляют гранулы оксида алюминия, которые прошли термообработку. «Отношение катализатора к носителю составляет 1:3» [23].

«Катализатору, по своей природе, свойственно ускорять реакцию процесса, тем самым он сокращает время ее протекания. Следовательно, побочные реакции, такие как крекинг и изомеризация, не успевают развиваться» [24].

Процесс проходит с чередующимися циклами восстановления и регенерации. Что бы избежать охлаждения контактной массы и закоксовываемости катализатора.

Выделим основные показатели одностадийного дегидрирования н-бутана:

- степень конверсии н-бутана составляет 20 %;
- селективность по бутадиену составляет 50-60 %;
- содержание целевого продукта в контактном газе составляет 11-13 %;
- выход кокса составляет 2,8 %.

1.11. Катализаторы процесса дегидрирования

Промышленное применение катализаторов дегидрирования используют при получении спиртов, ароматических соединений и парафинов. Во время данного процесса, происходит соединение органического вещества и катализатора. В дальнейшем соединение распадается на молекулы кислорода и продукт дегидрирования.

Промышленные катализаторы дегидрирования должны обладать следующими характеристиками:

- высокой каталитической активностью и селективностью при высокой температуре;
- устойчивость к коксообразованию;
- устойчивость к многократным регенерациям;
- большая теплоёмкость;
- механическая прочность.

При дегидрировании выделяют две группы катализаторов:

- платиновые;
- металлооксидные.

Рассмотрим по отдельности каждый из них.

Платиновые катализаторы

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

Существует несколько вариантов приготовления платиновых катализаторов. Самой распространённой является технология нанесения смеси платины с активатором на носитель. Носителем служит термостойкий оксид алюминия. Полученный катализатор проходит процесс просушки и прокаливания.

В составе платинового катализатора есть разные активаторы. Чаще всего применяются щелочные и щелочноземельные металлы, а также элементы подгруппы Cu, Zn, Ge, P, Se, Ga [25].

Преимуществами платиновых катализаторов являются:

- стабильность;
- высокая производительность;
- повышенная селективность.

Недостатками платиновых катализаторов являются:

- дороговизна платины;
- срок эксплуатации платинового катализатора составляет: 0,5-1 год.

После окончания срока эксплуатации платиновый катализатор перерабатывается, с целью извлечения платины из отработанного катализатора [26].

Металлооксидные катализаторы

Они являются самыми популярными катализаторами дегидрирования. При больших температурах имеют свойство поглощать атомы водорода на поверхности.

«Катализаторы, содержащие железо, никель, медь и кобальт относятся к малоселективным, в процессах одностадийного дегидрирования н-бутана» [21].

Наиболее эффективными признаны оксидные алюмохромовые катализаторы. Для блокировки активных центров Al_2O_3 в них вводят окиси щелочных или щелочноземельных металлов. Это даёт возможность подавить вторичные реакции. К ним относятся: Na_2O , K_2O , BeO , CaO

В настоящее время, выделяют три способа изготовления таких катализаторов:

- 1) соосаждение гидроксидов алюминия и хрома аммиаком из растворов солей;
- 2) пропитка гранул Al_2O_3 растворами на основе соединений хрома;
- 3) смешение оксидов хрома и алюминия.

После чего, полученный катализатор проходит процесс термообработки [27].

Достоинствами алюмохромовых катализаторов являются:

- высокая термостабильность;
- простота приготовления;
- доступность компонентов.

К недостаткам алюмохромовых катализаторов можно отнести чувствительность к водяному пару.

Поэтому метод одностадийного дегидрирования проводится в вакууме.

В процессах одностадийного дегидрирования, катализатор используется не только как ускоритель реакции. Он ещё служит в качестве теплоносителя. В процессе дегидрирования катализатор закоксовывается, а аккумулирующее тепло расходуется на проведение эндотермической реакции. Закоксованный катализатор отправляется на регенерацию. После обжига кокса, катализатор снова нагревается и активируется.

В настоящее время, для метода одностадийного дегидрирования используют алюмохромовый катализатор «Гудри».

Он отличается довольно простым способом приготовления. Носитель $\gamma-Al_2O_3$ проходит пропитку 18% хромовой кислотой. После чего в состав катализатора дополнительно вводят 2-10 % Na_2O . Он способствует блокированию активных центров Al_2O_3 , для подавления протеканий вторичных реакций. После того как срок службы алюмохромового катализатора истёк, он проходит переработку.

В таблице 3 представлены основные характеристики катализатора Гудри

Основные характеристики катализатора «Гудри»

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

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ МЕТОДА ОДНОСТАДИЙНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ БУТАНА

2.1. Выбор и обоснование технологической схемы установки

Бутадиен-1,3 – один из важнейших исходных мономеров для производства синтетических каучуков и АБС-пластика.

Большинство действующих в России и мире промышленных установок получения бутадиена-1,3 из бутана работают по двухстадийной схеме.

Первая стадия дегидрирования бутана заключается в превращении его в бутилен. На второй стадии происходит процесс получения бутадиена-1,3 из бутилена.

Метод двухстадийного дегидрирования бутана в бутадиен-1,3 отличается сравнительно высоким выходом бутадиена. Выход бутадиена доходит до 65%. Несмотря на всё это, метод имеет ряд недостатков:

- необходимость разделение газовых смесей после каждой стадии дегидрирования;
- повышенные затраты энергии;
- высокие капитальные затраты.

Предлагаемый метод одностадийного дегидрирования бутана в бутадиен лишён этих недостатков, так как необходимо разделять контактный газ только один раз, в связи с чем уменьшаются энергетические и капитальные затраты.

Метод одностадийного дегидрирования бутана в бутадиен также имеет ряд недостатков:

- повышенный температурный режим, по сравнению с первой стадией двухстадийного дегидрирования ($580\div 620^{\circ}\text{C}$);
- требуется катализатор, который бы ускорял обе стадии реакции;
- необходим вакуум, так как невозможно использовать водяной пар как разбавитель, поскольку он является каталитическим ядом;
- на неподвижном катализаторе откладывается кокс и необходима частая регенерация катализатора;

- малое время контакта требует сложной автоматизации процесса;
- низкий выход бутадиена за один проход при селективности около 55%.

Но экономика процесса одностадийного дегидрирования бутана в бутадиен благоприятнее, чем двухстадийного вследствие снижения себестоимости бутадиена. Кроме того, расход бутана на одну тонну бутадиена при одностадийном дегидрировании по методу фирмы «Гудри» составляет около 2,1 тонны против 2,2÷2,4 при двухстадийном методе.

Показатели применяемого катализатора «Гудри» для одностадийного дегидрирования на Тобольском Нефтехимическом Комплексе представлены в таблице 4:

Таблица 4

Показатели применяемого катализатора фирмы «Гудри»

Показатели	Значение
содержание Cr ₂ O ₃ , % масс	Не менее 17,5
объемная плотность, кг/л	0,96÷1,1
плотность гранулы, кг/л	1,49÷1,55
средняя длина гранул, мм	4,4
удельная поверхность, м ² /г	80÷95

Процесс «Катадиен» – одностадийное дегидрирование н-бутана в бутадиен-1,3 под вакуумом разработан фирмой «Аэр Продакс» – отделением фирмы «Гудри» (США)

На Тобольском Нефтехимическом Комплексе, для дегидрирования н-бутана под вакуумом в стационарном слое катализатора, используется реактор фирмы «Гудри». Он представляет собой горизонтально расположенный цилиндрический аппарат, внутри которого, корпус облицован огнеупорным кирпичом. Размеры реактора фирмы «Гудри» представлены в таблице 5:

Размеры реактора фирмы «Гудри»

Показатели	Значение
объем, м ³	333
диаметр, мм	5766
длина, мм	10820
расчетное давление, МПа	0,28
расчетная температура корпуса реактора, °С	644
материал	SM41B

На рисунке 4 представлен эскиз реактора фирмы «Гудри»

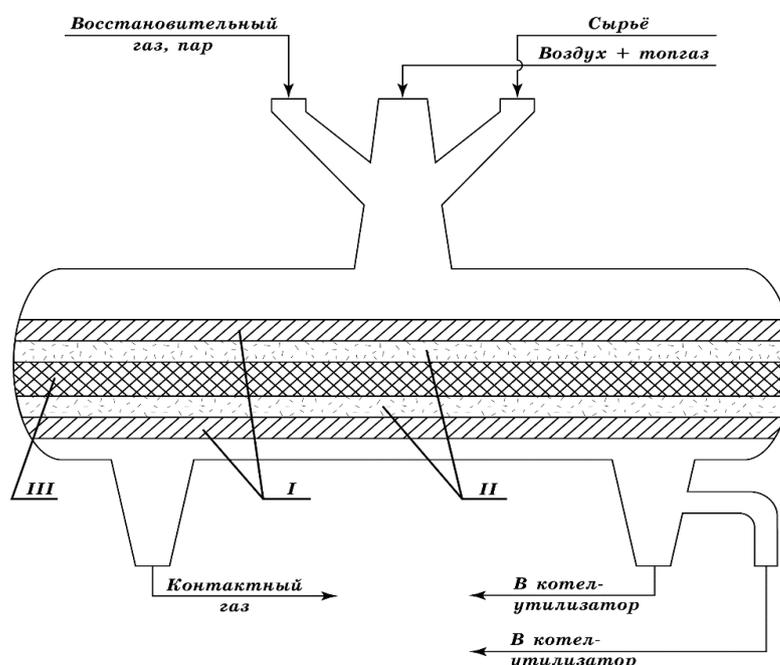


Рисунок 4 – эскиз реактора фирмы «Гудри»

I – шары катализатора диаметром 19 мм; II – шары катализатора диаметром 9мм; III – смесь катализатора и теплоносителя

2.2. Характеристики сырья и готовой продукции

В качестве сырья используется н-бутановая фракция, и рецикловая бутан-бутеновая фракция, которая поступает с цеха разделения контактного газа.

Готовой продукцией является контактный газ, поступающий на компримирование и затем на выделение бутадиена.

В таблице 6 представлен состав сырья и готовой продукции.

Таблица 6

Состав сырья и готовой продукции реакторной установки
одностадийного дегидрирования н-бутана в бутадиен-1,3

№ п/п	Наименование	Нормативная документация	Показатели качества обязательные для проверки	Норма	Примечание
1	Сырьё: н-бутановая фракция	ТУ-3810149-79 [31]	Углеводородный состав, % масс: - пропан не более - изобутан не более - бутилены не более - н-бутан не менее - пентаны не более - общая сера не более - содержание воды - содержание щелочи	0,1 0,9 0,5 98,6 0,4 0,005 отс. отс.	
2	Рецикловая бутан-бутиленовая фракция из цеха ДБО-10	Согласно регламенту [31]	Примеси, % масс: - бутадиен-1,3 не более - C ₅ и выше не более - ацетонитрила не более	1,0 0,3 0,005	
3	Готовая продукция: контактный газ	Согласно проекту (усредненный состав)	Углеводородный состав, % масс - водород - метан - углеводороды C ₂ - углеводороды C ₃ - изобутан-изобутилен - бутилены - ацетиленовые - н-бутан - бутадиен - углеводороды C ₅ - CO ₂ - CO - азот - вода	3,20 2,40 4,10 3,50 6,30 27,87 0,03 25,80 12,90 0,10 1,50 0,60 11,30 0,40	

2.3. Описание технологической схемы

Технологическая схема процесса одностадийного дегидрирования н-бутана в бутадиен-1,3 изображена на рисунке 5.

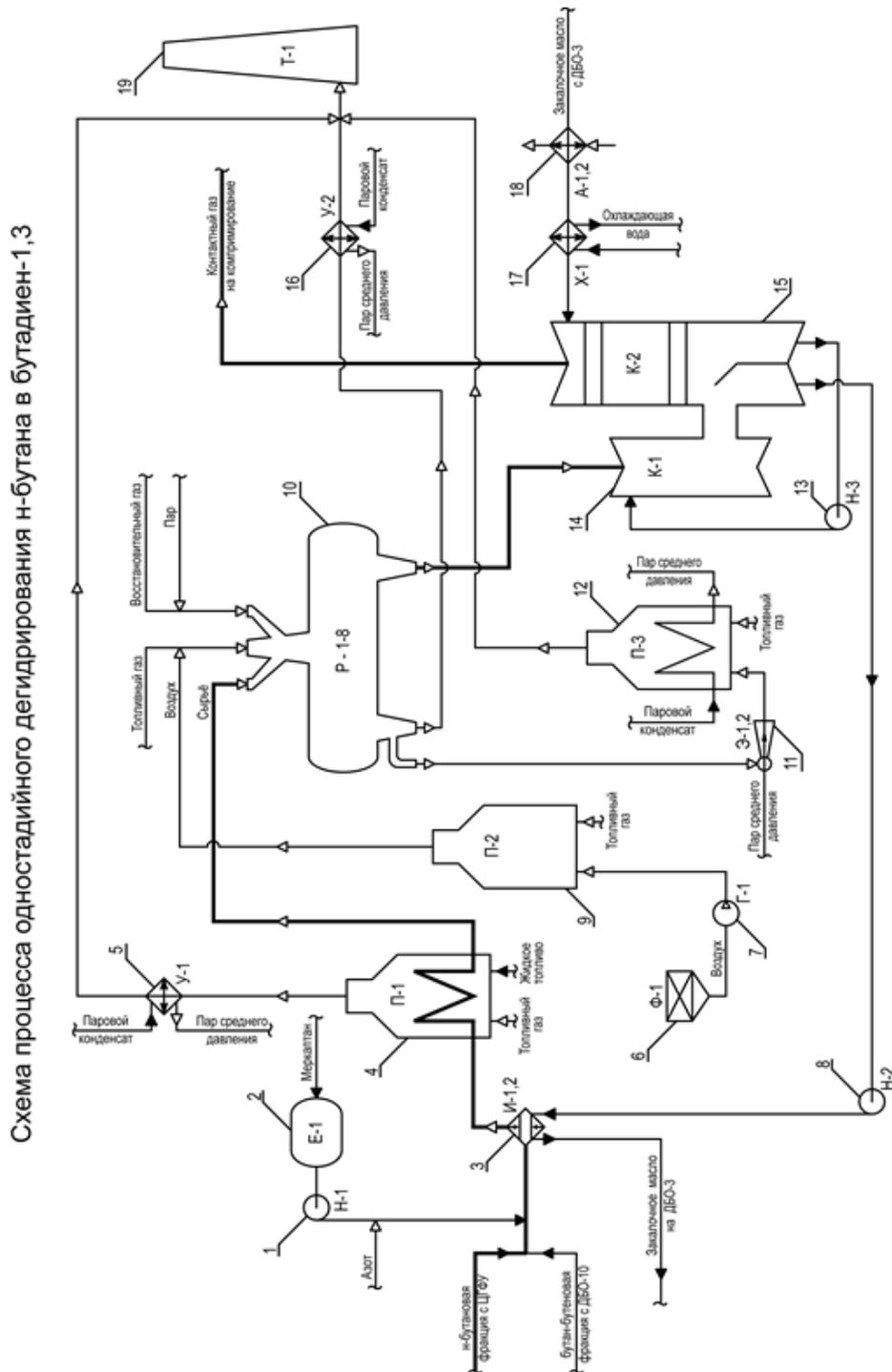


Рисунок 5 – Схема процесса одностадийного дегидрирования н-бутана в бутадиен-1,3

2.3.1. Испарение и нагрев сырья

Свежим сырьём является н-бутановая фракция. Она подается на смешивание с рецикловой, бутан-бутеновой фракцией. Для увеличения выхода бутадиена-1,3, расход рецикла на блоки меняется в зависимости от срока службы катализатора.

Свежее и рецикловое сырье смешивается и подается на нагрев и испарение в испарители И-1,2. Перед испарителями И-1,2 и дозировочной емкости Е-1 подаются меркаптаны насосом Н-1 для перехода в неактивное состояние металлических поверхностей и предотвращения отложения кокса на металлических частях реакторов. В сырье поддерживается концентрация серы 0,005% массовых. В испарителях И-1,2 смешанное сырье нагревается до температуры не менее 95°C за счет тепла горячего охлаждающего масла, которое подается в межтрубное пространство.

Смешанное сырье из испарителей в дальнейшем нагревают в печи П-1 до температуры не более 620°C. Подогретое сырье подается на дегидрирование в реакторы Р-1-8

В печи П-1 смешанное сырье, через конвекционную и радиантную камеры, последовательно проходит восемь параллельных потоков.

Топливом печи П-1 служит смешанный топливный газ. Жидкое топливо сжигается четырьмя комбинированными горелками печи П-1.

В котле-утилизаторе У-1 гасится тепло дымовых газов из печи П-1. В дальнейшем, дымовые газы уходят в атмосферу через дымовую трубу Т-1. Выработка пара среднего давления происходит за счет тепла дымовых газов в котле-утилизаторе У-1.

При пусках и остановках предусмотрена подача азота в трубопровод сырья перед дозировочной емкостью Е-1.

2.3.2. Дегидрирование бутана и подогрев воздуха для регенерации

Процесс дегидрирования бутана осуществляется на неподвижном слое алюмохромового катализатора. В качестве тепло носителя используется чистая окисью алюминия.

Дегидрирование осуществляется в одну стадию по схеме:



Параллельно с первичной реакцией протекают вторичные реакции. В результате которых, образуются легкие и тяжелых углеводороды, а также кокс.

«Реакция дегидрирования является эндотермической реакцией».

Температура при дегидрировании падает примерно на 20°C.

Температура в реакторах Р 1-8 при дегидрировании бутан-бутилена:

- над слоем катализатора до 649°C;
- по нижнему слою катализатора до 625°C.

Реакторный блок состоит из 8-ми реакторов, с циклическим режимом работы. Постоянно в режиме дегидрирования используются три реактора, другие три реактора используются в режиме регенерации, а остальные два реактора нужны для продувки паром, вакуумирования или подачи восстановительного газа.

Переключение потоков по реакторам осуществляется с помощью гидроприводных задвижек.

Управление и контроль за работой реакторов и гидрозадвижек осуществляет микропроцессор "CENTUM" по программе».

Каждый реактор работает в следующей последовательности: процесс дегидрирования занимает 7 минут; продувка паром длится 1 минуту; процесс регенерации катализатора проходит за 7 минут; процесс вакуумирования длится 2 минуты; процесс восстановления катализатора проходит за 1 минуту. В общей сложности время работы цикла реактора составляет 18 минут.

Применение 8-ми реакторов обеспечивает практически равномерные потоки подачи углеводородов, воздуха, пара, восстановительного газа.

Продукты реакции (контактный газ) после реакторов Р-1-8 по трубопроводу поступают для закалки в скруббер состоящий из колонн К-1,2.

После стадии дегидрирования идет стадия продувки паром, чтобы удалить углеводороды из реакционного объема.

Во время регенерации катализатора воздухом, из нижней части реакторов, производится отбор среды на автоматический газоанализатор для определения содержания двуокиси углерода. Нормальное содержание двуокиси углерода составляет 13÷15% об. Колебание содержания двуокиси углерода между реакторами должно быть не более чем 2% об. Если показатель выше, то это указывает на нарушение режима работы реакторов.

Для регулирования температуры в каждом реакторе предусмотрена подача топливного газа в трубопровод подачи воздуха.

Газы регенерации после реакторов Р-1-8 отдают своё тепло в котле-утилизаторе У-2 и через дымовую трубу Т-1 уходят в атмосферу. Выработка пара среднего давления происходит за счет тепла газов регенерации в котле-утилизаторе У-2.

При температуре газа над слоем катализатора, в реакторах Р-1-8, при цикле регенерации более 690°C, закрываются по команде таймера все гидрозадвижки.

После регенерации реакторы вакуумируются парожекторами Э-1,2. Газы после эжекторов Э-1,2 поступают на сжигание в печь дожига П-3 и после этого в дымовую трубу Т-1.

Адсорбированный кислород является окислителем катализатора. Для его удаления из слоя катализатора на короткий период подается восстановительный или топливный газ из сети.

Вывод восстановительного газа из реакторов осуществляется эжекторами Э-1-2 в печь дожига П-3 и затем в трубу Т-1. Эта стадия восстановления уменьшает потери сырья из-за сгорания.

После восстановления катализатора цикл повторяется.

Регенерация катализатора проводится воздухом с температурой до 670°C. Подача воздуха осуществляется газодувкой Г-1 из атмосферы. Фильтр Ф-1 используется для исключения попадания посторонних частиц в воздуходувку через забор воздуха из атмосферы. Воздух после воздуходувки поступает в печь подогрева воздуха П-2.

В печи П-2 подогрев воздуха происходит за счет непосредственного сжигания топливного газа в потоке воздуха.

2.3.3. Охлаждение контактного газа

Контактный газ из реакторов дегидрирования Р-1-8 поступает последовательно в колонну предварительного охлаждения К-1 и главную колонну охлаждения К-2.

Охлаждение контактного газа в К-1 происходит за счет непосредственного контакта с закалочным маслом. Контактный газ по перетоку поступает на дальнейшее охлаждение в главную колонну охлаждения в К-2. Нагретое до температуры не более 148°C закалочное масло по перетоку сливается из колонны К-1 в "горячий" отсек куба колонны К-2.

«Колонна К-2 имеет 15 тарелок типа "диск – кольцо". При прохождении снизу вверх, контактный газ охлаждается до температуры не более 50°C. После чего, охлаждённый контактный газ поступает на компримирование». Закалочное масло из "горячего" отсека куба колонны К-2 насосом Н-2 подается в межтрубное пространство испарителей И-1,2. Из испарителей охлаждающее масло с температурой до 110°C поступает на отделение ДБО-3. С отделения ДБО-3 закалочное масло подается на охлаждение в аппараты воздушного охлаждения А-1,2. Аппараты воздушного охлаждения А-1,2 имеют режим последовательной и параллельной работы. Затем в водяной холодильник Х-1 поступает закалочное масло. Охлаждается до температуры не более 38°C. Затем поступает в верхнюю часть колонны К-2.

Закалочное масло, проходя сверху вниз по тарелкам колонны К-2, нагревается до температуры 70÷80°C и сливается в "холодный" отсек куба колонны. Из "холодного" отсека закалочное масло забирается насосом Н-3 и подается в верхнюю часть колонны предварительного охлаждения К-1.

2.4. Предлагаемое техническое решение

В процессе изучения открытых печатных источников, с целью нахождения наилучшего технического решения для улучшения существующей схемы установки производства дегидрирование бутана в бутадиен, в работу были взяты результаты научной работы «Катализатор дегидрирования низших С3-С4 парафинов в стационарном слое на новом алюмооксидном керамометаллическом носителе» (далее по тексту «научная работа») [28]. «В данной научной работе исследовано влияние соответствия порошкообразного металлического алюминия и продукта термохимической активации гиббсита в исходной шихте на прочностные свойства и текстуру, полученных керамико-металлических носителей (Al_2O_3-Al). Определен оптимальный состав исходной шихты, который оснащает носителя наилучшими текстурными и механическими характеристиками. Продемонстрировано, что хромоксидный катализатор, нанесенный на новый металлокерамический носитель (кермет), стоит в одном ряду с лучшими мировыми аналогами по таким показателям как, каталитическая активность и селективность».

При изучении установки, работающую по методу одностадийного дегидрирования н-бутана в вакууме, были выявлены некоторые недостатки используемого прежде катализатора Гудри. Такими недостатками являются: необходимый импорт, требующий дополнительные расходы, небольшой срок службы катализатора и небольшой выход бутадиена-1,3, как целевого продукта. Устранение этих недостатков позволит снизить капитальные вложения, тем самым снизив себестоимость бутадиена-1,3.

Беря во внимание научную работу [28] я думаю, что целесообразным техническим решением будет модификация используемого катализатора. А именно – замена глиноземного носителя (прокаленный Al_2O_3) на новый носитель – кермет, обладающий высокой активностью и селективностью. Керметы – это гетерофазные композиции, которые обладают высокой износостойкостью и термостойкостью, а также, механической прочностью.

В научной работе [28] рассмотрен метод приготовления керамометаллического носителя. Суть метода состоит в гидротермальной обработке порошкообразной алюминиевой шихты, помещенной в ячейку специального формовочного устройства. При процессе обработки алюминиевой шихты, происходит взаимодействие металло-алюминия с водяным паром. При этом, образуется гидроксидная алюминиевая фаза, которая увеличивает объём шихты. Это приводит к появлению эффекта самозапрессовки. В итоге, полученный носитель приобретает форму ячейки формовочного устройства. Это повышает его механические свойства [28]. Затем, полученный в форме цилиндра кермет проходит процесс прокаливания. После чего происходит измельчение кермета в гранулы, пропитываемые 18% окисью хрома.

В научной работе [28], рассмотрен процесс удешевления и изменения текстурных характеристик металлокерамического носителя. Изменение характеристик достигается с помощью добавления металлического алюминия и продукта термо-химической активации (ТХА) гиббсита в исходную шихту.

В условиях синтеза, продукт ТХА имеет способность легко регидратироваться в гидроксидную фазу.

В конце процесса изготовления, модифицированный катализатор наносят на металлокерамическую подложку.

Модифицированный катализатор имеет высокую удельную площадь поверхности, повышающую активность катализатора и селективность, а также, имеет мезапористую структуру, снижающую ингибирование интрадиффузии.

«Метод получения кермета, обладает следующими достоинствами»:

- улучшаются механические свойства катализатора;

- увеличивается срок службы катализатора;
- увеличивается время дегидрирования (керамометаллический носитель лучше аккумулирует тепло).

В следствии этого, исчезает необходимость импорта, что ведёт за собой уменьшение себестоимости бутадиена-1,3 и сокращение капиталовложений, и, при этом, увеличивается выход целевого продукта.

Для более наглядного показа преимуществ нового катализатора приведена таблица (таблице 6), в которой показаны сравнительные характеристики применяемого катализатора Гудри и предлагаемого модифицированного.

Таблица 7

Сравнительные характеристики катализаторов

Показатели	Катализатор	
	Гудри	Предлагаемый катализатор
Формула катализатора	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$
Концентрация активного компонента, %	18	18
Состав носителя	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$
Продолжительность дегидрирования, ч	0,12-0,25	0,25-0,30
Срок службы, г	2	2,5
Температура регенерации, °С	600	700
Объёмная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	700-720	700-720
Селективность, %	70-85	85-88
Выход бутадиена, т/г	118800	128 271,79
Страна производитель	Импортный	Отечественный

ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ

3.1. Материальный расчёт установки дегидрирования н-бутана

Исходные данные для расчёта были взяты согласно технологической инструкции ИТ-3.2.2-1 блоков закалки и реакторных блоков цеха ДБО-2/3, используемой на Тобольском Нефтехимическом Комплексе [31], и представлены в таблице 8.

Таблица 8

Исходные данные для расчёта

Показатели	Значение
Мощность установки, тыс. т/год	120
Содержание чистого бутадиена-1,3 в товарном продукте, % масс	99,0
Потери, $K_{\text{ПОТЕРЬ}}$ (по данным ДБО-2,3)	1,0125
Степень конверсии н-бутана, $X_{\text{н-С4Н10}}$	0,98
Степень конверсии i-бутана, $X_{\text{i-С4Н10}}$	0,68
Степень конверсии пентана, $X_{\text{С5Н15}}$	0,85
Селективность по бутадиену-1,3, $\Phi_{\text{С4Н6}}^{\text{н-С4Н10}}$	0,59
Состав сырья, % масс:	
н-бутан	98,2
i-бутан	0,9
пентан	0,9

Согласно данным исследования в научной работе [28], предлагаемый катализатор позволяет увеличить селективность процесса дегидрирования на 3% при той же степени превращения сырья.

Тогда, селективность по бутадиену-1,3, $\Phi_{\text{С4Н6}}^{\text{н-С4Н10}}$ примем равной 0,62.

$$\Phi_{\text{С4Н6}}^{\text{н-С4Н10}} = 0,62;$$

Рассчитаем количество образовавшегося бутадиена при селективности процесса 62%, по формуле:

$$G_{\text{С4Н6}} = \Phi_{\text{С4Н6}}^{\text{н-С4Н10}} \cdot (G_{\text{бутан}}^{\text{исх}} - G_{\text{бутан}}^{\text{кон}}); \quad (3.1)$$

$$G_{C_4H_6} = 0,62 \cdot (25565,25 + 234,30 - 511,305 + 69,807) = 15635,43 \text{ кг/ч.}$$

$$T_{\text{ЭФ}} = T_{\Gamma} - T_{\text{ПР}}; \quad (3.2)$$

где: T_{Γ} – календарное время ($T_{\Gamma} = 365 \cdot 24 = 8760$ ч);

$T_{\text{ПР}}$ – время простоя установки на капитальный (500 ч) и текущий (140 ч)

ремонт;

$$T_{\text{ЭФ}} = 8740 - (500 + 140) = 8120 \text{ ч.}$$

Производительность по бутадиену т/г, составляет:

$$G_{C_4H_6} = \frac{15635,43 \cdot 8120}{1000} = 126959,69 \text{ т/г;}$$

Количество чистого бутадиена-1,3 найдём используя формулу:

$$F_{C_4H_6} = \frac{G_{C_4H_6}}{Mr \cdot T_{\text{ЭФ}}}; \quad (3.3)$$

$$F_{C_4H_6} = \frac{126959,69 \cdot 1000}{54 \cdot 8120} = 289,54 \text{ кмоль / ч;}$$

Для обеспечения заданной производительности рассчитаем количество н-бутана:

$$F_{n-C_4H_{10,0}} = \frac{F_{C_4H_6} \cdot K_{\text{ПОТ}}}{\Phi_{C_4H_6}^{n-C_4H_{10}} \cdot X_{n-C_4H_{10}}}; \quad (3.4)$$

$$F_{n-C_4H_{10,0}} = \frac{289,54 \cdot 1,0125}{0,62 \cdot 0,98} = 481,46 \text{ кмоль / ч;}$$

$$G_{n-C_4H_{10,0}} = 25999,04 \text{ кг / ч.}$$

Определим содержание i-бутана и пентана:

$$G_{i-C_4H_{10,0}} = \frac{25999,04 \times 0,009}{0,982} = 238,28 \text{ кг / ч;}$$

$$F_{i-C_4H_{10,0}} = \frac{238,28}{58} = 4,11 \text{ кмоль / ч;}$$

$$G_{C_5H_{12}} = \frac{25999,04 \times 0,09}{0,982} = 238,28 \text{ кг / ч;}$$

$$F_{C_5H_{12}} = \frac{238,28}{72} = 3,31 \text{ кмоль / ч.}$$

Общая подача сырья рассчитаем по формуле:

$$G_{\text{ОБЩ}} = G_{n-C_4H_{10}} + G_{i-C_4H_{10}} + G_{C_5H_{12}}; \quad (3.5)$$

$$G_{\text{ОБЩ}} = 25999,04 + 238,28 + 238,28 = 26475,605 \text{ кг/ч}.$$

Определим количество бутадиена-1,3:

$$F_{\text{C}_4\text{H}_6} = F_{\text{н-C}_4\text{H}_{10}} \cdot \Phi_{\text{C}_4\text{H}_6}^{\text{н-C}_4\text{H}_{10}} \cdot X_{\text{н-C}_4\text{H}_{10}}; \quad (3.6)$$

$$F_{\text{C}_4\text{H}_6} = 481,46 \cdot 0,62 \cdot 0,98 = 292,54 \text{ кмоль/ч};$$

$$G_{\text{C}_4\text{H}_6} = 15797,02 \text{ кг/ч}.$$

Рассчитаем количество не превращенных компонентов, используя формулу:

$$F_i = F_{i,0} \cdot (1 - X_i); \quad (3.7)$$

Для н-бутана: $F_{\text{н-C}_4\text{H}_{10}} = 481,46 \times (1 - 0,98) = 9,63 \text{ кмоль/ч};$

$$G_{\text{н-C}_4\text{H}_{10}} = 519,98 \text{ кг/ч};$$

Для i-бутана: $F_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} = 4,11 \cdot (1 - 0,68) = 1,32 \text{ кмоль/ч};$

$$G_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} = 70,99 \text{ кг/ч};$$

Для пентана: $F_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 3,31 \cdot (1 - 0,85) = 0,496 \text{ кмоль/ч};$

$$G_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 35,74 \text{ кг/ч}.$$

Количество побочных веществ находим по формуле:

$$F_{\text{ПОБ}} = F_{\text{ОБЩ}} - F_{\text{н-C}_4\text{H}_{10}} - F_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} - F_{\text{C}_5\text{H}_{12}} - F_{\text{C}_4\text{H}_6}; \quad (3.8)$$

$$F_{\text{ПОБ}} = 26475,61 - 519,98 - 70,991 - 35,74 - 15797,02 = 10051,87 \text{ кг/ч}.$$

Результаты расчетов сведем в таблицу 9

Таблица 9

Материальный баланс блока стадии дегидрирования

Компонент	Мг	Приход			Расход		
		% масс	кг/ч	т/г	% масс	кг/ч	т/г
н-бутан	58	98,2	25999,04	211112,24	1,96	519,98	4222,24
i-бутан	58	0,9	238,28	1934,84	0,27	70,99	576,45
Пентан	72	0,9	238,28	1934,84	0,14	35,74	290,23
Бутадиен	54	—	—	—	59,67	15797,02	128271,79
Побочные	—	—	—	—	37,97	10051,87	81621,19
<i>ИТОГО</i>		100	26475,61	214981,91	100	26475,61	214981,91

3.1.1. Материальный расчет реакторного блока в режиме дегидрирования

При дегидрировании в реакторе протекают следующие реакции:

1. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$;
2. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$;
3. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2$;
4. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow n\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$;
5. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow 4\text{C} + 5\text{H}_2$;
6. $2 n\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow 2 \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$;
7. $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2 + 8\text{H}_2$;
8. $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$;
9. $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$;
10. $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$;
11. $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \longrightarrow 4\text{C} + 5\text{H}_2$;
12. $\text{C}_5\text{H}_{12} \longrightarrow n\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{CH}_4$;
13. $\text{C}_5\text{H}_{12} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$;
14. $\text{C}_5\text{H}_{12} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$.
15. $\text{C}_5\text{H}_{12} \longrightarrow 5\text{C} + 6\text{H}_2$.

Помимо указанных реакций в реакторе протекают и другие реакции. Для упрощения расчетов принимаем следующие условия:

- Бутадиен и ацетилен образуются только из н-бутана.
- н-Бутилен образуется из пентана и н-бутана.
- и-Бутилен образуется только из и-бутана.
- все остальные продукты получают из бутанов и пентана.

Также примем, что при получении вещества из нескольких веществ, соотношение полученного вещества из этих веществ равно соотношению компонентов в исходной смеси.

Используя формулу найдём химические выходы для всех продуктов:

$$x_i^A = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A} \cdot F_{A,0}}; \quad (3.9)$$

где: $F_i, F_{i,0}$ – количество образовавшихся и поступивших продуктов, кмоль/ч;
 $F_{A,0}$ – количество реагента из которого по реакции образуется продукт, кмоль/ч;
 v_i, v_A – стехиометрические коэффициенты в уравнениях реакций;

Расчет ведется по данным действующего производства (цех ДБО-2/3 на Тобольском нефтехимическом комплексе – филиале ОАО «Сибур-Тюмень» (ТНХК)) мощностью 180 тыс. т/г [31], приложение А.

1. Расчёт выхода этилена:

Таблица 10

Соотношение н-С₄H₁₀, i-С₄H₁₀ и С₅H₁₂ в общей подаче в реактор

Компонент	кмоль/ч	мольные доли
н-бутан	1799,91	0,95
i-бутан	82,17	0,04
Пентан	11,88	0,01
<i>ИТОГО</i>	1893,96	1

$$x_{C_2H_4}^{n-C_4H_{10}} = \frac{74,71 \cdot 0,95}{1/1 \cdot 1799,91} = 0,0394;$$

$$x_{C_2H_4}^{i-C_4H_{10}} = \frac{74,71 \cdot 0,04}{1/1 \cdot 82,17} = 0,0394;$$

$$x_{C_2H_4}^{C_5H_{12}} = \frac{74,71 \cdot 0,01}{1/1 \cdot 11,88} = 0,0394;$$

2. Расчёт выхода бутадиена-1,3:

$$x_{C_4H_6}^{n-C_4H_{10}} = \frac{451,26 - 12,76}{1/1 \cdot 1799,91} = 0,2436;$$

3. Расчёт выхода н-бутена:

Для расчета принимаются такие же допущения, как и для этилена

$$x_{n-C_4H_8}^{n-C_4H_{10}} = \frac{(1155,38 - 1124,50) \cdot 0,99}{1/1 \cdot 1799,91} = 0,0170;$$

$$x_{n-C_4H_8}^{C_5H_{12}} = \frac{(1155,38 - 1124,50) \cdot 0,01}{1/1 \cdot 11,88} = 0,0170;$$

4. Расчёт выхода кокса:

Для расчета принимаются такие же допущения, как и для этилена

$$x_C^{n-C_4H_{10}} = \frac{167,83 \cdot 0,950}{4/1 \cdot 1799,91} = 0,0221;$$

$$x_C^{i-C_4H_{10}} = \frac{167,83 \cdot 0,043}{4/1 \cdot 82,17} = 0,0221;$$

$$x_C^{C_5H_{12}} = \frac{167,83 \cdot 0,006}{5/1 \cdot 11,88} = 0,0177;$$

5. Расчёт выход пропана:

Для расчета принимаются такие же допущения, как и для этилена

$$x_{C_3H_8}^{n-C_4H_{10}} = \frac{(17,13 - 2,7) \cdot 0,993}{1/1 \cdot 1799,91} = 0,0083;$$

$$x_{C_3H_8}^{C_5H_{12}} = \frac{(17,13 - 2,7) \cdot 0,007}{1/1 \cdot 11,88} = 0,0083;$$

6. Расчёт выхода этана:

Для расчета принимаются такие же допущения, как и для этилена

$$x_{C_2H_6}^{n-C_4H_{10}} = \frac{69,73 \cdot 0,950}{1/1 \cdot 1799,91} = 0,0368;$$

$$x_{C_2H_6}^{i-C_4H_{10}} = \frac{167,83 \cdot 0,043}{1/1 \cdot 82,17} = 0,0368;$$

$$x_{C_2H_6}^{C_5H_{12}} = \frac{167,83 \cdot 0,006}{1/1 \cdot 11,88} = 0,0368;$$

7. Расчёт выхода изобутилена:

$$x_{i-C_4H_8}^{i-C_4H_{10}} = \frac{(147,25 - 146,13)}{1/1 \cdot 82,17} = 0,0136;$$

8. Расчёт выхода пропилена:

Для расчета принимаются такие же допущения, как и для этилена

$$x_{C_3H_6}^{n-C_4H_{10}} = \frac{(97,33 - 2,95) \cdot 0,950}{1/1 \cdot 1799,91} = 0,0498;$$

$$x_{C_3H_6}^{i-C_4H_{10}} = \frac{(97,33 - 2,95) \cdot 0,043}{1/1 \cdot 82,17} = 0,0498;$$

$$x_{C_3H_6}^{C_5H_{12}} = \frac{(97,33 - 2,95) \cdot 0,006}{1/1 \cdot 11,88} = 0,0498;$$

9. Расчёт выхода ацетилена:

$$x_{C_2H_2}^{n-C_4H_{10}} = \frac{0,9}{2/1 \cdot 1799,91} = 0,0005;$$

10. Расчёт выхода метана:

Для расчета принимаются такие же допущения, как и для этилена

$$x_{CH_4}^{n-C_4H_{10}} = \frac{137,69 \cdot 0,950}{1/1 \cdot 1799,91} = 0,0727;$$

$$x_{CH_4}^{i-C_4H_{10}} = \frac{137,69 \cdot 0,043}{1/1 \cdot 82,17} = 0,0727;$$

$$x_{CH_4}^{C_5H_{12}} = \frac{137,69 \cdot 0,006}{1/1 \cdot 11,88} = 0,0727;$$

11. Расчёт выхода водорода:

Для расчета принимаются такие же допущения, как и для этилена

$$x_{H_2}^{n-C_4H_{10}} = \frac{1265,50 \cdot 0,950}{1/1 \cdot 1799,91} = 0,6682;$$

$$x_{H_2}^{i-C_4H_{10}} = \frac{1265,50 \cdot 0,043}{1/1 \cdot 82,17} = 0,6682;$$

$$x_{H_2}^{C_5H_{12}} = \frac{1265,50 \cdot 0,006}{1/1 \cdot 11,88} = 0,6682;$$

По полученным значениям химических выходов, рассчитываем состав и количество продуктов реакций.

По данным приложения А, находим массовое соотношение исходного сырья к рециклу:

$$44141 : 137962 = 1 : 3,1255.$$

Находим количество и состав общей подачи сырья в реактор для заданной мощности. Процентное соотношение компонентов в общей подаче возьмем из данных ДБО-2/3 (приложение А):

$$F_C = 26475,61 \cdot (1 + 3,1255) = 109224,69 \text{ кг/ч.}$$

Количество рецикла:

$$F_{\text{Рецикла}} = 26475,605 \cdot 3,1255 = 82749,08 \text{ кг/ч.}$$

Количественный состав продуктов общей подачи сырья в реактор рассчитываем исходя из процентного соотношения компонентов.

Расчет произведём на примере н-бутана:

$$109224,69 \text{ кг/ч} - 100 \%$$

$$x \text{ кг/ч} - 57,33 \%$$

$$x = \frac{109224,69 \cdot 57,33}{100} = 62618,52 \text{ кг/ч.}$$

Результаты расчета сводим в таблицу 11.

Таблица 11

Количественный состав общей подачи сырья в реактор

Компонент	Мг	% масс	кг/ч	кмоль/ч
Пропилен	42	0,07	76,46	1,82
Пропан	44	0,06	65,53	1,49
i-бутилен	56	4,49	4904,19	87,57
i-бутан	58	2,62	2861,69	49,34
Бутадиен	54	0,38	415,05	7,68
н-бутилен	56	34,58	37769,89	674,46
н-бутан	58	57,33	62618,51	1079,63
Пентан	72	0,47	513,36	7,13
<i>ИТОГО</i>		100	109224,69	—

Расчет продуктов реакции находим по формуле:

$$F_i = F_{i,0} + \frac{V_i}{V_A} F_{A,0} \cdot X_i^A; \quad (3.10)$$

Суммируем одинаковые продукты, полученные из разных исходных веществ и пришедшие с сырьем:

$$F_{H_2} = 721,38 + 32,97 + 4,77 = 759,12 \text{ кмоль/ч} = 1518,23 \text{ кг/ч};$$

$$F_C = 95,64 + 4,36 + 0,65 = 100,65 \text{ кмоль/ч} = 1207,86 \text{ кг/ч};$$

$$F_{CH_4} = 78,49 + 3,59 + 0,52 = 82,59 \text{ кмоль/ч} = 1321,50 \text{ кг/ч};$$

$$F_{C_2H_2} = 0,54 \text{ кмоль/ч} = 14,04 \text{ кг/ч};$$

$$F_{C_2H_4} = 42,59 + 1,95 + 0,28 = 44,82 \text{ кмоль/ч} = 1254,82 \text{ кг/ч};$$

$$F_{C_2H_6} = 39,75 + 1,82 + 0,26 = 41,83 \text{ кмоль/ч} = 1254,83 \text{ кг/ч};$$

$$F_{C_3H_6} = 53,80 + 2,46 + 0,36 + 1,82 = 58,43 \text{ кмоль/ч} = 2454,25 \text{ кг/ч};$$

$$F_{C_3H_8} = 8,96 + 0,06 + 1,49 = 10,51 \text{ кмоль/ч} = 462,21 \text{ кг/ч};$$

$$F_{i-C_4H_8} = 0,67 + 87,58 = 88,25 \text{ кмоль/ч} = 4941,85 \text{ кг/ч};$$

$$F_{n-C_4H_8} = 18,40 + 0,12 + 674,46 = 692,98 \text{ кмоль/ч} = 38807,17 \text{ кг/ч};$$

$$F_{C_4H_6} = 263,02 + 7,69 = 270,71 \text{ кмоль/ч} = 14618,29 \text{ кг/ч}.$$

Затем рассчитываем количество непревращенных веществ по формуле:

$$F_A = F_{A,0} \cdot (1 - X_A); \quad (3.11)$$

где X_A – степень конверсии;

$F_{A,0}$ – начальное количество вещества кмоль/ч;

Для расчета степени конверсии используем данные действующего производства (Приложение А).

Степень конверсии н-бутана за один проход реактора составляет:

$$X_{n-C_4H_{10}} = \frac{F_{n-C_4H_{10},0} - F_{n-C_4H_{10}}}{F_{n-C_4H_{10},0}} = \frac{1799,91 - 1071,45}{1799,91} = 0,4047.$$

Количество непрореагировавшего н-бутана составляет:

$$F_{n-C_4H_{10}} = 1079,63 \cdot (1 - 0,4047) = 642,68 \text{ кмоль/ч} = 37275,53 \text{ кг/ч}.$$

Степень конверсии i-бутана за один проход реактора составляет:

$$X_{i-C_4H_{10}} = \frac{F_{i-C_4H_{10},0} - F_{i-C_4H_{10}}}{F_{i-C_4H_{10},0}} = \frac{82,17 - 76,91}{82,17} = 0,0640.$$

Количество непрореагировавшего i-бутана составляет:

$$F_{i-C_4H_{10}} = 49,34 \cdot (1 - 0,064) = 46,18 \text{ кмоль/ч} = 2678,50 \text{ кг/ч}.$$

Степень конверсии пентана за один проход реактора составляет:

$$X_{C_5H_{12}} = \frac{F_{i-C_5H_{12},0} - F_{i-C_5H_{12}}}{F_{i-C_5H_{12},0}} = \frac{11,88 - 6,63}{11,88} = 0,4419.$$

Количество непрореагировавшего пентана составляет:

$$F_{i-C_5H_{12}} = 7,13 \cdot (1 - 0,4419) = 3,98 \text{ кмоль/ч} = 286,49 \text{ кг/ч}.$$

Результаты расчетов сводим в таблицу 12.

Материальный баланс реакторного блока в режиме дегидрирования

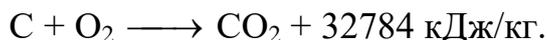
Компонент	Mг	Приход			Расход		
		% масс	кг/ч	кмоль/ч	% масс	кг/ч	кмоль/ч
Водород	2	—	—	—	1,39	1518,23	759,12
Кокс	12	—	—	—	1,11	1207,87	100,66
Метан	16	—	—	—	1,21	1321,50	82,59
Ацетилен	26	—	—	—	0,01	14,04	0,54
Этилен	28	—	—	—	1,15	1254,82	44,82
Этан	30	—	—	—	1,15	1254,83	41,83
Пропилен	42	0,07	76,457	1,82	2,25	2454,25	58,44
Пропан	44	0,06	65,53	1,49	0,42	462,21	10,51
i-бутилен	56	4,49	4904,19	87,57	4,52	4941,85	88,25
i-бутан	58	2,62	2861,69	49,34	2,45	2678,50	46,18
Бутадиен	54	0,38	415,05	7,69	13,38	14618,29	270,71
н-бутилен	56	34,58	37769,89	674,46	35,53	38807,17	692,99
н-бутан	58	57,33	62618,52	1079,63	34,13	37275,53	642,68
Пентан	72	0,47	513,36	7,13	0,26	286,49	3,98
Потери	—	—	—	—	1,03	1129,42	—
<i>ИТОГО</i>	—	100	109224,69	—	100	109225,005	—

3.1.2. Материальный расчет реакторного блока в режиме регенерации

Температура дегидрирования составляет 620°C. За счет высоких температур, образование кокса на поверхности катализатора происходит за счёт конденсации олефинов. Образование кокса влечёт закрытие активных центров катализатора. Из-за отложений кокса необходима частая регенерация катализатора.

Регенерацию проводят нагретым до 670°C воздухом. В процессе выжига кокса катализатор в смеси с теплоносителем аккумулирует тепло, необходимое для проведения эндотермической дегидрирования.

Для упрощения расчетов примем, что при регенерации катализатора протекает лишь одна реакция горения кокса:



Количество кислорода, необходимое для выжигания кокса, определим по формуле:

$$F_{O_2} = \frac{F_c \cdot Mr_{O_2}}{Mr_c} \quad (3.12)$$

$$F_{O_2} = \frac{1207,87 \cdot 32}{12} = 3220,97 \text{ кг/ч}$$

Находим количество диоксида углерода образовавшегося при горении кокса:

$$F_{CO_2} = \frac{F_{O_2} \cdot Mr_{CO_2}}{Mr_O} = \frac{3220,97 \cdot 44}{32} = 4428,83 \text{ кг/ч.}$$

Состав воздуха, подаваемого на регенерацию [31]:

- Кислород % масс 23,15;
- Азот % масс 75,52;
- Ароматика % масс 1,33.

Необходимое количество воздуха рассчитаем, исходя из его пропорционального состава:

$$F_{возд} = \frac{3220,97 \cdot 100}{23,15} = 13913,50 \text{ кг/ч.}$$

Обедненный кислородом воздух оставшийся после регенерации:

$$F_{ост} = 13913,50 - 3220,97 = 10692,53 \text{ кг/ч.}$$

Результаты расчетов заносим в таблицу 13.

Таблица 13

Материальный баланс реакторного блока в режиме регенерации

Компонент	Приход		Расход	
	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч
Воздух	92,01	13913,50	70,71	10692,52
Кокс	7,99	1207,87	—	—
Продукты сгорания кокса	—	—	29,289	4428,84
<i>ИТОГО</i>	100	15121,36	100	15121,36

3.2. Тепловой расчет реакторного блока дегидрирования н-бутана

3.2.1. Тепловой расчет реакторного блока в режиме дегидрирования

Тепловой расчет проводится исходя из материального баланса. Расчёт материального баланса приведён выше.

Целью расчета является определение количества тепла для аккумуляции теплоносителем. Это важно для обеспечения проведения процесса дегидрирования.

Составим уравнение теплового баланса:

$$Q_C + Q_K = Q_{ПР} + Q_P + Q_{ПOT} \quad (3.13)$$

где Q_C – тепло, подводимое с сырьем кДж/ч;

Q_K – тепло разогретого теплоносителя кДж/ч;

$Q_{ПР}$ – тепло, отводимое с продуктами кДж/ч;

Q_P – тепло поглощаемое в результате реакции кДж/ч;

$Q_{ПOT}$ – потери тепла в окружающую среду кДж/ч.

Тепло подводимое и отводимое с материальными потоками определяем по формуле:

$$Q = F \cdot c \cdot t \quad (3.14)$$

где F – мольный поток моль/ч;

c – удельная теплоемкость вещества Дж/моль·гр;

t – температура °С.

Температуры потоков принимаем согласно регламенту ДБО-2/3 [31]:

$$t_{ВХОД} = 621^\circ\text{С};$$

$$t_{ВЫХОД} = 593^\circ\text{С}.$$

Тепловой эффект реакции можно рассчитать по закону Гесса:

$$Q_P = \sum \Delta H_{ПР} - \sum \Delta H_{РЕАГ} \quad (3.15)$$

где $\sum \Delta H_{ПР}$ – сумма теплот образования продуктов, кДж/ч;

$\sum \Delta H_{РЕАГ}$ – сумма теплот образования исходных реагентов, кДж/ч.

Теплоту образования веществ найдём, используя формулу:

$$\Delta H_i = F_i \cdot \Delta H_{уд}; \quad (3.16)$$

где F_i – мольный поток, моль/ч; [таблица 11]

$\Delta H_{уд}$ – удельная теплота образования веществ, кДж/моль.

Найдем, например, количество тепла, вносимое в реактор с н-бутаном:

$$Q_{н-С4Н10} = 1079,63 \cdot 214,61 \cdot 621 = 143885,27 \text{ кДж} \cdot 10^3 / \text{ч}.$$

Аналогично считаем для каждого компонента. Результаты расчета сводим в таблицу 14 и находим тепло, вносимое сырьем и отводимое тепло с продуктами.

Таблица 14

Тепло вносимое с сырьем и отводимое с продуктами реакции

Компонент	Приход				Расход			
	t, °C	c, Дж/моль гр	F кмоль/ч	Qс, кДж·10 ³ /ч	t, °C	c, Дж/моль гр	F кмоль/ч	Qс, кДж·10 ³ /ч
Водород	621	30,78	—	—	593	30,17	759,12	13581,18
Кокс		—	—	—		—	100,66	—
Метан		—	—	—		64,16	82,59	3142,44
Ацетилен		—	—	—		64,29	0,54	20,58
Этилен		—	—	—		88,18	44,82	2343,41
Этан		—	—	—		113,2	41,83	2807,80
Пропилен		136,38	1,82	154,17		134,09	58,43	4646,45
Пропан		165,32	1,49	152,91		162,48	10,51	1012,15
i-бутилен		185,82	87,58	10105,63		192,82	88,25	10090,40
н-бутилен		187,77	674,46	78645,81		184,83	692,99	5061,64
i-бутан		215,79	49,34	6611,76		212,21	46,18	34066,18
н-бутан		214,61	1079,63	143885,27		211,02	642,68	86716,59
Бутадиен		162,67	7,67	776,44		160,5	270,71	61168,19
Пентан		263,91	7,13	1168,51		259,58	3,98	612,50
<i>ИТОГО</i>		—	—	241500,50		—	—	225269,50

Определим, например, теплосодержание н-бутана:

$$\Delta H_i = 1079,63 \cdot (-155,92) = -168331,52 \cdot 10^3 \text{ кДж} / \text{ч}.$$

Аналогично считаем для каждого компонента. Результаты расчета сводим в таблицу 15 и находим тепло, вносимое сырьем и отводимое тепло с продуктами.

Тепловой эффект реакций

Компонент	Приход			Расход						
	t, °C	$\Delta H_{уд}$, кДж/моль	F, кмоль/ч	ΔH_i , кДж·10 ³ /ч	t, °C	$\Delta H_{уд}$, кДж/моль	F, кмоль/ч	ΔH_i , кДж·10 ³ /ч		
Водород	621	0	—	—	593	0	759,12	0		
Кокс		0	—	—		—	100,66	—		
Метан		-89,534	—	—		-89,27	82,59	-7372,82		
Ацетилен		216,665	—	—		217,13	0,54	117,21		
Этилен		38,66	—	—		38,94	44,82	1745,10		
Этан		-105,72	—	—		-105,36	41,83	-4406,89		
Пропилен		0,278	1,82	0,51		0,64	58,43	37,52		
Пропан		-129,222	1,49	-192,47		-128,86	10,51	-1353,63		
i-бутилен		-40,916	87,58	-3583,21		-40,52	88,25	-3576,13		
n-бутилен		-31,74	674,46	-21407,44		-31,31	692,99	-1446,02		
i-бутан		-163,622	49,34	-8073,02		-163,26	46,18	-44195,43		
n-бутан		-155,916	1079,63	-168331,52		-155,52	642,68	-107775,82		
Бутадиен		97,817	7,67	751,84		98,14	270,71	63072,13		
Пентан		-180,81	7,13	-1289,17		-180,39	3,98	-717,79		
$\sum \Delta H_i$			—	—		-202124,48		—	—	-105872,57

Находим суммарный тепловой эффект протекающих реакций:

$$Q_P = \sum \Delta H_{пр} - \sum \Delta H_{реак} = -105872,57 \cdot 10^3 - (-202124,48 \cdot 10^3) = 96251,91 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} .$$

Так как процесс дегидрирования проходит при высоких температурах, примем потери тепла в окружающую среду равным 4% от используемого тепла .

$$Q_{пот} = (Q_{пр} + Q_P) \cdot 0,04 = (225269,50 \cdot 10^3 + 96251,91 \cdot 10^3) \cdot 0,04 = 12860,86 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} .$$

Из уравнения теплового баланса, находим тепло аккумулированное теплоносителем:

$$Q_K = Q_{пр} + Q_P + Q_{пот} - Q_C ; \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} Q_K &= 225269,50 \cdot 10^3 + 96251,91 \cdot 10^3 + 12860,86 \cdot 10^3 - 241500,50 \cdot 10^3 = \\ &= 92881,76 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч} . \end{aligned}$$

На основании полученных данных составляем тепловой баланс реактора в режиме дегидрирования, результаты заносим в таблицу 16.

Таблица 16

Тепловой баланс реакторного блока в режиме дегидрирования

Приход тепла	кДж/ч · 10 ³	Расход тепла	кДж/ч · 10 ³
С поступающим сырьем	241500,50	С отходящими продуктами	225269,50

Приход тепла	кДж/ч · 10 ³	Расход тепла	кДж/ч · 10 ³
Тепло аккумулированное катализатором	92881,76	Тепловой эффект реакции	96251,91
		Потери в окружающую среду	12860,86
ИТОГО	334382,26	ИТОГО	334382,26

3.2.2. Тепловой расчет реакторного блока в режиме регенерации

Целью расчета является определение количества воздуха, необходимое для компенсации недостатка тепла в реакторе.

Уравнение теплового баланса выглядит следующим образом:

$$Q_B + Q_P + Q_{IV} = Q_K + Q_{PP} + Q'_{IV} + Q'_B + Q_{ПОТ}; \quad (3.18)$$

где Q_B – тепло, подводимое с воздухом для реакции сгорания кокса кДж/ч;

Q_{IV} – тепло подводимое с избытком воздуха

Q_P – тепло реакции горения кокса кДж/ч;

Q_K – тепло, необходимое для разогрева теплоносителя кДж/ч;

Q_{PP} – тепло уносимое продуктами горения кокса кДж/ч;

Q'_{IV} – тепло уносимое избытком воздуха кДж/ч

Q'_B – тепло уносимое воздухом после сгорания кокса, кДж/ч;

$Q_{ПОТ}$ – потери тепла в окружающую среду кДж/ч;

Найдем тепло, которое выделится при сгорании кокса:

$$Q_P = 100,66 \cdot 32784 = 39598,66 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч.}$$

Найдем тепло, которое уносят продукты сгорания кокса, считая что в процессе горения кокса образуется только диоксид углерода

Примем температуры потоков на входе и выходе из реактора согласно регламенту ДБО-2/3 [31] в режиме регенерации:

$$t_{ВХОД} = 670^\circ\text{C};$$

$$t_{ВЫХОД} = 620^\circ\text{C}.$$

Тепло уносимое продуктами горения равно:

$$Q_{PP} = F \cdot c \cdot t = 4428,84 \cdot 1,14 \cdot 620 = 3130,30 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч.}$$

Потери тепла в окружающую среду, составляют 4% от используемого тепла:

$$Q_{\text{ПOT}} = (Q_{\text{ПР}} + Q_{\text{К}}) \cdot 0,04 = (3130,30 \cdot 10^3 + 92881,76 \cdot 10^3) \cdot 0,04 = 3840,48 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч.}$$

Определим тепло воздуха подводимое на реакцию сгорания кокса:

$$Q_B = F \cdot c \cdot t = 13913,50 \cdot 1,131 \cdot 670 = 10543,23 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч.}$$

Определим тепло уносимое воздухом после сгорания кокса:

$$Q'_B = F \cdot c \cdot t = 10692,52 \cdot 1,119 \cdot 620 = 7418,26 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч.}$$

Определим недостаток тепла в реакторе ($Q_{\text{НЕД}}$):

$$Q_{\text{НЕД}} = 39598,66 \cdot 10^3 + 10543,23 \cdot 10^3 - 92881,76 \cdot 10^3 - 3130,30 \cdot 10^3 - 3840,48 \cdot 10^3 - 7418,26 \cdot 10^3 = -57128,92 \cdot 10^3 \text{ кДж/кг.}$$

Определим количество воздуха необходимое для компенсации недостатка тепла:

$$Q_{\text{ИВ}} - 57128,92 \cdot 10^3 = Q'_{\text{ИВ}}.$$

Количество воздуха выразим следующим образом:

$$F_B \cdot c_B \cdot t_B - F_B \cdot c'_B \cdot t'_B = 57128,92 \cdot 10^3;$$

$$F_B \cdot (c_B \cdot t_B - c'_B \cdot t'_B) = 57128,92 \cdot 10^3;$$

где F_B – массовый расход избытка воздуха, кг/ч;

t_B – температура воздуха на входе в реактор, $t_B = 670^\circ\text{C}$;

c_B – теплоемкость воздуха при 670°C , $c_B = 1,131 \text{ кДж/кг}\cdot\text{гр}$;

t'_B – температура воздуха на выходе из реактора, $t'_B = 620^\circ\text{C}$;

c'_B – теплоемкость воздуха при 620°C , $c'_B = 1,119 \text{ кДж/кг}\cdot\text{гр}$.

$$F_B \cdot (1,131 \cdot 670 - 1,119 \cdot 620) = 57128,92 \cdot 10^3;$$

$$F_B = \frac{57128,92 \cdot 10^3}{1,131 \cdot 670 - 1,119 \cdot 620} = \frac{57128,92 \cdot 10^3}{64,96} = 892778,83 \text{ кг/ч};$$

$$Q_{\text{ИВ}} = 892778,83 \cdot 1,131 \cdot 670 = 676521,01 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч};$$

$$Q'_{\text{ИВ}} = 892778,83 \cdot 1,119 \cdot 620 = 619392,10 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч.}$$

Для удобства, тепло воздуха, до и после реакции, просуммируем с теплом избыточного воздуха:

$$Q_B = 619392,10 \cdot 10^3 + 10543,23 \cdot 10^3 = 687064,25 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч}$$

$$Q'_B = 619392,10 \cdot 10^3 + 7418,26 \cdot 10^3 = 626810,36 \cdot 10^3 \text{ кДж/ч}$$

Результаты теплового расчета реакторного блока в режиме регенерации сведём в таблицу 17.

Таблица 17

Тепловой баланс реакторного блока в режиме регенерации

Приход, кДж/ч	кДж/ч · 10 ⁻³	Расход, кДж/ч	кДж/ч · 10 ⁻³
Тепло вносимое с воздухом	687064,25	Тепло уходящее с воздухом	626810,36
		Тепло аккумулированное теплоносителем	92881,76
Тепло реакции горения	39598,66	Тепло с продуктами реакции	3130,30
		Потери в окружающую среду	3840,48
ИТОГО	726662,91	ИТОГО	726662,91

Внесём изменения в материальный баланс, так как, требуется больше воздуха, для обеспечения теплом реактора, чем, при расчёте только на сгорание кокса. Внесённые изменения приведём в таблице 18.

Таблица 18

Уточненный материальный баланс реакторного блока в режиме регенерации

Компонент	Приход		Расход	
	% масс	кг/ч	% масс	кг/ч
Воздух: на сгорание	1,533	13913,50	1,178	10692,52
Воздух: избыток	98,33	892778,83	98,33	892778,83
Кокс	0,13	1207,87	—	—
Продукты сгорания кокса	—	—	0,488	4428,84
<i>ИТОГО</i>	100	907900,19	100	907900,19

3.3. Конструктивный расчёт реакторного блока дегидрирования н-бутана

Целью расчета является определение необходимого числа реакторов обеспечивающих заданную производительность. Для процесса дегидрирования выбран цилиндрический аппарат горизонтального типа с одним слоем катализатора.

Технические характеристики реактора приведены в таблице 19.

Технические характеристики реактора

Показатели	Значения
Объём, м ³	333
Диаметр, мм	5766
Длина, мм	10820
Рабочее давление, МПа	0,049÷0,083
Рабочая температура, °С	649
Толщина стенки, мм	20

Найдем производительность катализатора по формуле:

$$N_K = N_{ПР} / m_K, \text{ ч}^{-1}; \quad (3.19)$$

где $N_{ПР}$ – производительность реакторного блока по продукту, кг/ч;

m_K – масса катализатора т;

Производительность реакторного блока по бутадиену [31] $N_{ПР} = 24368$ кг/ч.

Масса катализатора, используемого в одном реакторе цеха ДБО-2/3 равна 21,3

т

Всего в цехе 16 реакторов [31]. Отсюда, масса всего катализатора равна:

$$m_K = 21,3 \cdot 16 = 340,8 \text{ т.}$$

Производительность катализатора:

$$N_K = 24368 / 340,8 = 71,5 \text{ кг/ч} = 0,0715 \text{ ч}^{-1}.$$

Таким образом производительность катализатора равна 71,5 кг бутадиена-1,3 с одной тонны катализатора в час.

Определяем необходимую массу катализатора на рассчитанную мощность:

$$m_K = N_{ПР} / N_K = 14203,24 / 71,5 = 198,64 \text{ т.}$$

Число реакторов необходимое для обеспечения заданной производительности:

$$n = 198,64 / 21,3 \approx 10 \text{ шт.}$$

С учетом коэффициента запаса мощности, который равен 1,2, число реакторов:

$$n = 10 \cdot 1,2 \approx 12 \text{ шт.}$$

Поскольку для удобства автоматизации процесса число реакторов должно быть кратным восьми, следовательно принимаем число реакторов равным 16.

Реактора располагаются в две линии по восемь реакторов в каждой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрены методы каталитического дегидрирования алканов C_2-C_5 для получения олефинов (этилена, пропилена), изобутелена и диенов (бутадиена, изопрена). Метод каталитического дегидрирования является одним из перспективных направлений переработки углеводородного сырья, в связи с увеличивающимся спросом на низшие олефины.
2. На примере получения бутадиена-1,3, была выбрана установка, работающая в режиме одностадийного дегидрирования. В сравнении с существующим методом, двухстадийного дегидрирования, экономика процесса одностадийного дегидрирования бутана в бутадиен благоприятнее, вследствие снижения себестоимости бутадиена.
3. Представлены сравнительные характеристики катализатора Гудри и предлагаемого модифицированного катализатора. Из которых видно, что замена глиноземного носителя (прокаленный Al_2O_3) на новый, высокоактивный и селективный керамометаллический носитель – кермет, позволяет увеличить селективность процесса на 3%, повысить срок службы катализатора на 6 месяцев и выход целевого продукта – бутадиена -1,3 на 8%.
4. Произведён полный расчёт материального и теплового баланса процесса одностадийного дегидрирования. Исходя из материального баланса, предлагаемое в работе решение – замена носителя катализатора – позволит увеличить производительность реактора по бутадиену до 128,27 тыс. тонн в год, без внесения конструктивных изменений в исходную схему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Д.А., Фурмер И.Э., Малахов А.И. Общая химическая технология.- М.,1970.-340с.
2. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1973.
3. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть вторая. М., «Химия», 1968.
4. Крючков А.П. Общая технология синтетических каучуков М., Издательство «Химия», 1969 г. 560 с.
5. 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.
6. Козиенко А.И. Основы нефтехимического синтеза: учеб. Пособие / А.И. Козиенко, Т.А. Подгорбунская, Д.В. Гендин. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007. – 60 с.
7. Журавлёва К.А. Получение стирола дегидрированием этилбензола / К.А. Журавлёва, А.А. Назаров // Вестник Казанского Технологического Университета. – 2012. – Т. 15 №12. – с. 149-152.
8. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. Каталитические превращения парафиновых углеводородов в изопарафины и олефины // Успехи химии. 1998. Вып. 3. С. 451-474.
9. Процесс селективного получения олефинов из сжиженных газов. Сер. переработка нефти и нефтехимия. М.: Экспресс-информ, 1984. № 31. С. 30-32.
10. Макарян, И.А. На пути разработки альтернативной энергосберегающей технологии целевого получения пропилена / И.А. Макарян, В.И. Савченко // Альтернативная энергетика и экология. - 2009. - №10, - С. 99-121.
11. Макарян, И.А. Мембранно-каталитические системы и реакторы для дегидрирования лёгких углеводородов / И.А. Макарян, Л.П. Диденко, В.И. Савченко // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2009. - №9, - С. 15-19.

12. Kooli, F. Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 2. Samples containing magnesium-chromium and nickel-chromium / F. Kooli, V. Rives, M.A. Ulibarri// *Inorganic Chemistry*. - 1995. - Vol. 34, - P. 5122-5128.

13. Процессы дегидрирования углеводородов и производство мономеров: методические указания к лабораторному практикуму и УИРС / С.И. Крюков, С.С. Сроднев. - Ярославль: Ярос. Политехн. Ин-т., 1987. - 22 с.

14. Казанский, Б.А. Каталитические превращения углеводородов / Б.А. Казанский. - Изд-во «Наука», 1968. - 694 с.

15. Herauville, V.M.T. Catalytic dehydrogenation of propane. Oxidative and non-oxidative dehydrogenation of propane : diss. chemical engineering: 06.2012. / Herauville Virginie Marie Therese. - Norwegian University of Science and Technology., 2012 - 94 p.

16. Resasco, D.E. Dehydrogenation by heterogenous catalysts. Encyclopedia of catalysis / D.E. Resasco. - School of Chemical Engineering and Materials Science University of Oklahoma, 2000. - 51 p.

17. Лебедев, Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н.Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. - 2-е изд. перераб. - М.: Химия, 1984. - 376 с.

18. Макарян, И.А. Каталитическое дегидрирование как путь переработки лёгкого углеводородного сырья / И.А. Макарян, В.И. Савченко // *Нефтепереработка и нефтехимия*. - 2009. - №7, - С. 20-25.

19. Duan, Y. Effect of sodium addition to PtSn/AlSBA-15 on the catalytic properties in propane dehydrogenation / Y. Duan, Y. Zhou, Y. Zhang, X. Sheng, M. Xue // *Catalysis Letters*. - 2011. - V. 141, - P. 120-127.

20. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза: Учебник для техникумов. - М.: Химия, 1987. - 400 с

21. ГОСТ Р 55066-2012. Бутадиен-1,3. Технические условия.

22. Интернет ресурс: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=700

23. Douglas P., Solowey M. A new and selective cycle for dehydrogenation of linear and cyclic alkanes under mild conditions using a base metal. // Nature Chemistry-2017. - V. 194 - № 1126–P.113-120.
24. Paál Z. A new classification of metal catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons. // Nature -2007. -V. 267 - № 5608 - P. 234–236.
25. Trong On D. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials / Trong On D., Desplantier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. // Applied Catalysis A: General – 2001. – V. 222 – № 1–2 – P.299–357.
26. David Jackson S. Dehydrogenation of n-butane over vanadia catalysts supported on θ -alumina. // Journal of catalysis. - 2007.- V. 251.-№1- P. 59-68.
27. Аверко-Антонович, Л. А., Химия и технология синтетического каучука: учебник для вузов. - М.: Колосс, 2008.- 357с.
28. Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Беспалко Ю.Н. и др. Катализатор дегидрирования низших С3-С4 парафинов в стационарном слое на новом алюмооксидном керамометаллическом носителе. // Мембраны. - 2006. - №1. - С. 38-42.
29. Тюрчев И.Я. Физико-химические основы получения дивинила из бутана и бутилена. – Л.: Химия, 1966. -180с.
30. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. - 4-е изд. - М.: Химия, 1988. - 592 с.
31. Технологическая инструкция ИТ-3.2.2-1 блоков закалки и реакторных блоков цеха ДБО-2/3, Тобольск, 2016. 13 с
32. Рябов В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. М.: «Форум», 2009. 336с.
33. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти/ Р.З. Магарил. М.: КДУ, 2008. – 280с.
34. Химия нефти и газа / Под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Дробкина. Л.: Химия. 1989.
35. Батуева И.Ю. Химия нефти. /Батуева И.Ю. и др. Л.: Химия. 1984.
36. Эрех В.Н. и др. Химия и технология нефти и газа. Л.: Химия, 1977.

37. Вержичинская С.В., Дигурцов Н.Г., Сеницин С.А., Химия и технология нефти и газа. Учеб. Пособие. – Форум: ИНФРА-М, 2007. – 400с.

38. Потехин В.И., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов. – СПб.: Химиздат, 2005.-912с.

39. Сокова Н.А., Иванова Л.В. Химия нефти и газа с основами органической химии: Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 180 с.

40. Артеменко А.И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 2005. – 605 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Материальный баланс действующей установки ДБО-2/3 мощностью 180 тыс т/г

Компонент	Mг	Исходное сырье			Рецикл			Общая подача			Продукты		
		%масс	кг/ч	кмоль/ч	%масс	кг/ч	кмоль/ч	%масс	кг/ч	кмоль/ч	%масс	кг/ч	кмоль/ч
Водород	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,83	2531	1265,50
Кокс	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,12	2014	167,80
Метан	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,22	2203	137,69
Ацетилен	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	23	0,90
Этилен	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,16	2092	74,71
Этан	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,16	2092	69,73
Пропилен	42	-	-	-	0,09	124	2,95	0,07	124	2,95	2,27	4088	97,33
Пропан	44	-	-	-	0,08	119	2,70	0,06	119	2,70	0,43	780	17,73
Изобутилен	56	-	-	-	5,94	8183	146,13	4,49	8183	146,13	4,58	8246	147,25
Изобутан	58	0,99	441	7,60	3,14	4325	74,57	2,62	4766	82,76	2,48	4461	76,91
Бугадиен	54	-	-	-	0,51	689	12,76	0,38	689	12,76	13,52	24368	451,26
Н-бутилен	56	-	-	-	45,60	62972	1124,50	34,58	62972	1124,50	35,90	64701	1155,38
Н-бутан	58	98,02	43259	745,8	44,32	61136	1054,07	57,33	104395	1799,91	34,48	62144	1071,45
Пентан	-	0,99	441	6,13	0,32	414	5,75	0,47	855	11,88	0,26	477	6,63
Итого	-	100	44141	-	100	137962	-	100	182103	-	100	180220	-