

**И. В. Мозговой
А. Г. Нелин
Г. М. Давидан
Е. Д. Скутин**

ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МОНОМЕРЫ



Омск 2008

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Омский государственный технический университет»

И. В. Мозговой, А. Г. Нелин,
Г. М. Давидан, Е. Д. Скутин

ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МОНОМЕРЫ

Учебное пособие

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром
высшего профессионального образования для межвузовского использования
в качестве учебного пособия для студентов специальности
240401 «Химическая технология органических веществ»
и студентов смежных специальностей вузов*

Омск
Издательство ОмГТУ
2008

УДК 665.652.7(075)

ББК 35.514 я73

М 74

Рецензенты:

Ю. К. Машков, д-р техн. наук, профессор, заведующий
кафедрой физики СибАДИ;

А. А. Соловьёв, профессор, заведующий кафедрой «Химия и физика»
Омского инженерного танкового института

М74 Технология нефтехимического синтеза. Мономеры: учеб. пособие /
И. В. Мозговой, А. Г. Нелин, Г. М. Давидан, Е. Д. Скутин. Омск: Изд-во
ОмГТУ, 2008. 280 с.

ISBN 978-5-8149-0525-3

Кратко изложены основы технологии нефтехимического производ-
ства и химии углеводородов, история создания и общие сведения о со-
временном нефтехимическом комплексе на базе Омского НХК.

Дана подробная информация о реальных нефтехимических процес-
сах.

Предназначено для студентов, изучающих теорию и занимающихся
практикой создания и управления технологическими процессами в обла-
сти органического синтеза и нефтехимии.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ОмГТУ.

УДК 665.652.7(075)

ББК 35.514 я73

ISBN 978-5-8149-0525-3

© Омский государственный
технический университет, 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Техническое образование в области нефтехимической технологии имеет свои особенности. Одна из них заключается в невозможности создать действующую модель конкретного технологического процесса в лабораторных условиях. Это значительно затрудняет понимание сути технологических процессов и закрепление представления о них, даваемого в специальных дисциплинах. Производственная практика не вполне закрывает проблему.

Современные тенденции в высшем образовании всё большее предпочтение отдают самостоятельной работе студентов. Возникает некоторое противоречие, которое влияет на уровень подготовки будущих специалистов нефтехимического производства.

В этих условиях особое значение приобретает форма общения преподавателя со студентами в период аудиторных занятий. Время, потраченное на простую запись лекционного материала, становится потерянным. Гораздо полезнее занять это время собеседованием об особенностях изучаемой темы и ориентировать студентов на самостоятельную, более углубленную проработку темы. При таком подходе студенту необходимо иметь конспект лекций для домашнего изучения.

В данном пособии в логической последовательности изложен материал лекций по специальной дисциплине *«Технология органического синтеза, СК и полимеры»*, предусмотренной образовательным стандартом специальности 240401 *«Химическая технология органических веществ»*, специализация *«Технология основного органического и нефтехимического синтеза»*.

Цель курса *«Технология органического синтеза, СК и полимеры»* – знакомство с общими представлениями о нефтехимическом комплексе на базе НХК г. Омска и углубленное изучение некоторых технологических производств. Широкий спектр процессов этих производств позволяет сформировать у студентов достаточное представление о направлении специальности.

Изучаемый курс базируется на знании неорганической, органической, аналитической и физической химии, общей химической технологии, процессов и аппаратов химической технологии, физико-химических основ процессов разделения и реакционных процессов, моделирования и автоматизации химико-технологических процессов.

Настоящее пособие предназначено для студентов, подготовленных к восприятию специальных терминов и понятий. Однако в производственной практике часто используются специфические термины, а специальные химические термины систематизируются различными номенклатурами. Для решения проблемы в пособии приводится список терминов и сокращений.

В настоящее время широко распространённой является номенклатура органических и неорганических соединений, рекомендованная ИЮПАК. Но с

учётом того, что в лексике химика существует большое число специфических названий, применение которых оказывается часто более рациональным, чем использование громоздкой систематической номенклатуры, в пособии преимущественно используются эти названия. Такой подход хорошо согласуется с так называемой производственной лексикой, понимание которой поможет студентам и будущим выпускникам при адаптации в производственном коллективе.

При использовании единиц измерения используется международная система СИ, кроме температуры. В связи с установившейся традицией в отечественном производстве на практике используется обозначение температуры в градусах шкалы Цельсия ($^{\circ}\text{C}$).

В специальной литературе и на производстве не принята строгая систематизация условных обозначений в графических приложениях, исключением является чертёж конкретного аппарата. В пособии используются условные обозначения, распространённые на производстве, и технические рисунки.

Несмотря на то, что вопросы санитарной очистки, обезвреживания и утилизации отходов производства очень важны и актуальны, при описании большинства производств они освещаются не так полно, как того заслуживают, из-за ограничения объёма. Авторы считают, что это отдельная, очень своеобразная и специальная тема, которая может быть изложена в самостоятельном пособии. Настоящее пособие акцентирует внимание на специальном предмете – *технология органического и нефтехимического синтеза*.

СПИСОК ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ

А – аппарат (ёмкость с мешалкой)

АГФУ – абсорбционная газофракционирующая установка

АМС – альфаметилстирол

АН – ацетонитрил

АСУ ТП – автоматизированная система управления технологическим процессом

Барботёр – перфорированное устройство из трубы для равномерного распределения газа в объёме жидкости

ББФ – бутан-бутиленовая фракция

БДФ – бутилен-дивинильная фракция

Бентол – бензол-толуольная фракция

БИФ – бутилен-изобутиленовая фракция

БФ – бутиленовая фракция

ВСГ – водородсодержащий газ

ГБЗ – газобензиновый завод

Гипериз – гидропероксид изопропилбензола

ГОСТ – государственный стандарт

ГФУ – газофракционирующая установка

Е – ёмкость (горизонтальный или вертикальный аппарат с выпуклыми днищами)

ЕСКД – единая система конструкторской документации

Закалка пирогаза – резкое снижение температуры газа до конкретного значения, при котором прекращается процесс разложения

ЗИУ – закалочное-испарительное устройство

Захоложенная вода – промышленная вода, охлаждённая до температуры 7 °С

ИИФ – изобутан-изобутиленовая фракция

Инерты – вещества, не вступающие в химическое взаимодействие с рабочей средой

ИПБ – изопропилбензол

И-14-15 – условное обозначение производства изопропилбензола

ИФ – изобутановая фракция

К – ректификационная колонна

КВО – конденсаторы воздушного охлаждения

КУ – котёл-утилизатор

Кумол – изопропилбензол

Лёгкие углеводороды – углеводороды C₁; C₂; C₃

Л.х.о. – лёгкая хлорорганика

МА – метилацетилен

МАР – медно-аммиачный раствор

М-1-2 – условное название производства метилстирола
МВФ – метановодородная фракция
МТБЭ – метилтретбутиловый эфир
МТАЭ – метилтретамиловый эфир
Н – насос
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
ПАБ – полиалкилбензолы
Печное масло – жидкая часть продуктов дегидрирования изопропилбензола
Полуглухая тарелка – ректификационная тарелка с проходимостью в одну сторону, пропускает газ и не пропускает жидкость
ППП – пароперегревательная смесь
ПР – поглотительный раствор
Промоборотная вода – промышленная вода водооборотной системы предприятия, используемая в качестве хладагента
ППФ – пропан-пропиленовая фракция
Пропин – то же, что и метилацетилен
ПЭУ – парозежекционная установка (вакуумсоздающее устройство)
Разрезная колонна – ректификационная колонна, состоящая из двух или более частей, представляющих один технологический узел
Растарка – распределение вспомогательных материалов в специальную тару
Р – реактор
РК – расходный коэффициент, удельный расход сырья, энергии и т.п.
РМА – реакционная масса алкилирования
РМ – реакционная масса
РМК – ротационный мокрый компрессор
РМО – реакционная масса окисления
РМР – реакционная масса разложения
С – сепаратор (ёмкость для отделения газа от жидкости)
САУ – средства автоматического управления
Сдувка – поток неконденсируемых газов, отводимых из конденсатора
СК – синтетический каучук
СМС – синтетические моющие средства
ТБК – третбутилпирокатехин (ингибитор полимеризации)
Т – теплообменник (конденсатор, подогреватель, холодильник)
Технологический узел – совокупность технологических аппаратов, соединённых в технологическую схему, составная часть схемы производственного процесса.
Т.х.о. – тяжёлая хлорорганика
ТЭП – технико-экономические показатели
Тяжёлые углеводороды – углеводороды C_4+

Узел колонны – ректификационная колонна с оборудованием, обеспечивающим процесс ректификации (конденсатор, сборник и насос флегмы, кипятильник)

У/в – углеводороды

УЧК – условно чистая канализация

Ф – фильтр

ФВД – факел высокого давления

ФНД – факел низкого давления

Фузельная вода – очищенная промышленная вода, используемая в системе отмывки участвующих в технологическом процессе веществ от водорастворимых примесей

ХЗВ – химически загрязнённая вода

ХЗК – химически загрязнённая канализация

ХК – химкомбинат

Х.о. – хлорорганика

ХТП – химико-технологический процесс

ХТС – химико-технологическая система

ЭЭФ – этан-этиленовая фракция

ВВЕДЕНИЕ

Омский государственный технический университет (ОмГТУ) изначально ориентирован на машиностроительный комплекс. Набор специальностей сформирован с учётом потребности машиностроительных предприятий города Омска, региона и страны в целом.

Проблема кадрового обновления нефтехимического комплекса г. Омска и Сибирского региона стимулировала создание сначала кафедры соответствующего направления, а затем и нефтехимического института в составе ОмГТУ. С формированием нефтехимического направления возник и целый ряд специальных дисциплин, ранее не преподававшихся в техническом вузе. Адаптация общепрофессиональных дисциплин к новому направлению продолжается вместе с совершенствованием преподавания специальных дисциплин на основе уточнённых требований заказчиков – предприятий нефтехимического комплекса (НХК).

Нефтехимический комплекс г. Омска создавался в военное время и непосредственно в послевоенное время. Уже в феврале 1942 г. была выпущена первая сибирская шина на Омском шинном заводе. Сырьё завозилось в г. Омск из других городов и регионов. В начале 50-х годов были пущены первые установки переработки нефти. С углублением переработки нефти появился целый ряд углеводородов, стимулирующих создание производств нефтехимического направления как на нефтезаводе, так и на новых предприятиях. На базе ресурсов нормального бутана и бензола основаны производства мономеров и синтетического каучука на заводе синтетического каучука (ОЗСК). Первый брикет омского каучука получен в конце 1962 г.

Для нужд шинного производства создается Омский завод технического углерода (ОЗТУ), сырьём которого в настоящее время являются продукты нефтепереработки – тяжелый каталитический газойль и тяжелая пиролизная смола, а также продукты переработки каменноугольной смолы.

Наконец, к началу семидесятых годов создается производство этилена пиролизом бензиновых фракций и производство ацетальдегида прямым окислением этилена. К этому времени заканчивается строительство и осуществляется пуск производств изооктилового спирта из ацетальдегида и фталевого ангидрида из ортоксилола, создается Омский завод пластмасс (ОЗПМ). В 1982 г. на ОЗПМ осуществлен пуск крупнейшей мощности по производству полистирола суспензионным методом. Дальнейшее развитие завода пластмасс было ориентировано на ионообменные смолы (ИОС), имевшие стратегическое значение. К началу 1990 г. начат выпуск *анионитов*. Второй очередью предполагалось

лось строительство производства *катионитов*, для чего был предусмотрен запас мощности дивинилбензола и сополимеров (сырье для производства ИОС).

Логическим завершением технологической схемы нефтехимического комплекса могло стать строительство производства *стирола*, которое обеспечило бы сырьевую потребность мощностей синтетического каучука, полистирола и ионитов. К сожалению, этого не произошло.

Сформировавшийся нефтехимический комплекс г. Омска включает следующий ряд предприятий:

- нефтеперерабатывающий завод (ОНПЗ);
- завод синтетического каучука (ОЗСК);
- завод пластических масс (ОЗПМ);
- завод технического углерода (ОЗТУ);
- завод по производству шин (ОШЗ);
- проектный институт (Нефтехимпроект).

Специалисты ведущей профессии – *инженеры-технологи* – готовятся в НХИ при непосредственном участии предприятий, предоставляющих возможность практической подготовки студентов на действующих производствах. В рамках специальности созданы специализации. Каждая из них характеризуется профилирующей дисциплиной и определённым набором специальных дисциплин, а также конкретным базовым предприятием. Профилирующая дисциплина даёт студентам углублённую информацию о технологии соответствующего направления, на которой основаны производства базового предприятия.

Предлагаемый курс лекций читается по специальной дисциплине «Технология органического синтеза, СК и полимеры», которая является профилирующей для специализации «Технология основного органического и нефтехимического синтеза». Эта дисциплина изучает технологию конкретных производств базовых предприятий нефтехимии, подготавливая студента к знакомству с одним из этих производств на практике и дипломному проектированию.

В рамках обозначенной системы учебными планами предусмотрены следующие дисциплины, способствующие подготовке дипломированного инженера-технолога нефтехимии:

- «Основы проектирования и оборудование предприятий органического синтеза»;
- «Технология органического синтеза, СК и полимеры»;
- «Современный нефтехимический комплекс и проектирование предприятий органического синтеза».

Производственная практика позволяет в течение 14 недель за период с 6 по 10 семестр подробно познакомиться с конкретным производственным

процессом и выполнить ряд курсовых проектов. В итоговом семестре на базе полученных теоретических знаний и практических навыков выполняется дипломный проект. В процессе изучения специальных дисциплин на четвертом и пятом курсах студенту потребуются знания, полученные при изучении общепрофессиональных дисциплин. Эта преемственность необходима в курсовом проектировании, особенно при разработке дипломного проекта.

Основная задача практики состоит в том, чтобы молодой специалист получил первые навыки практического применения теоретических знаний, умел оценить настоящий уровень технологии действующего производства в сравнении с мировыми достижениями и был способен сформулировать конкретные технологические проблемы. Организация поиска рациональных технологических решений, позволяющих повысить технико-экономические показатели действующего производства, – предмет деятельности специалиста на предприятии.

ТЕМА 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ

Технология – совокупность приёмов и способов получения, обработки и переработки сырья, материалов, полуфабрикатов или изделий, осуществляемых в различных отраслях промышленности, строительстве и т. д.; это научная дисциплина, разрабатывающая и совершенствующая такие приёмы и способы. «*Технология* – учение о выгодных приёмах переработки природных ресурсов в продукты, потребные (*необходимые или полезные, или удобные*) для применения в жизни людей» – так начинается статья «Технология», написанная Д. И. Менделеевым в Энциклопедическом словаре под ред. Ф. А. Брокгауза и И. Л. Ефрона.

1.1. Технология как прикладная наука

Технологию обычно рассматривают в связи с конкретной отраслью производства либо в зависимости от способов получения или обработки определённых материалов. В результате осуществления технологических процессов происходит качественное изменение обрабатываемых объектов. Так, технология получения различных металлов основана на изменении химического состава, химических и физических свойств исходного сырья. Химическая технология базируется на процессах, осуществляемых в результате химических реакций и ведущих к изменению состава, строения и свойств исходных продуктов.

Как прикладная наука технология изучает производство. Конечной целью изучения является создание способа производства. Технологией называют также сами операции добычи, обработки, переработки, транспортирования, складирования, хранения, которые являются основной частью производственного процесса. В состав современной технологии включают и технический контроль производства. Технологией принято также называть описание производственных процессов, инструкции по их выполнению, технологические правила, требования, карты, графики и др. (например, приёмы штамповки применяются как в технологии металлов, машиностроении, так и в химической технологии при производстве изделий из пластических масс...).

1.2. Химическая технология

Химическая технология – естественная, прикладная наука о способах и процессах производства продуктов (*предметов потребления и средств производства*), осуществляемых с участием превращений технически, экономически и социально целесообразным путём.

Как наука химическая технология имеет:

- предмет изучения – химическое производство;
- цель изучения – создание целесообразного способа производства необходимых человеку продуктов;
- методы исследования – экспериментальный, моделирование и системный анализ.

Как естественная наука химическая технология изучает материальные явления и объекты (в отличие от естественных наук общественные науки, такие как философия, логика, история, изучают идеальные явления).

Как прикладная наука технология изучает производство. Конечной целью изучения является создание способа производства (в отличие от «чистой» науки, изучающей явления природы с целью получения более отвлечённых знаний о них). Однако как «чистая», так и «прикладная» науки дают фундаментальные знания о явлениях, характерных для изучаемого объекта.

Химическая технология интегрирует в себе знания о химических превращениях, физико-химических свойствах и явлениях, физических явлениях переноса, сведения из математики, механики, экономики и других наук и вырабатывает знания о взаимодействии отдельных явлений. Химик-технолог должен быть эрудирован во многих научных областях. «Учение о способах... освещает научным началом то, что вырабатывается практикой, и через это не только усовершенствуется производство, но и расширяется область научного понимания вещей и явлений» (Д. И. Менделеев).

1.3. Химическая технология как дисциплина

Химическая технология – научная дисциплина, сформировавшаяся в её современном виде к середине XX столетия.

В 1803 г. в Российской АН была впервые создана кафедра химической технологии, а в 1804 г. начинает издаваться первый в России «Технологический журнал». В 1808 г. выходит в свет учебник **И. А. Двигубского** «Начальные основания технологии или краткое показание работ на заводах и фабриках производимых». В 1830 г. организуется Санкт-Петербургский практический технологический институт (директор **Г. И. Гесс**), а в программах университетов появляется общий курс технологии. В 1851 г. **П. А. Ильенков** издаёт «Курс химической технологии». Тем самым химическая технология обособляется от теоретической химии и становится самостоятельной наукой, хотя сохраняет ещё описательный характер.

Научные основы химической технологии закладываются позже в работах крупнейших учёных-химиков, среди которых следует назвать **Д. И. Менделеева**, **Н. Н. Зинина**, в более позднее время – **Н. Д. Зелинского**, **И. Н. Каблукова**, **Н. Н. Ворожцова**, **А. Г. Касаткина**, **С. И. Вольфовича**, **П. М. Лукьянова**, **П. Т. Романкова** и др.

Существенную роль в становлении химической технологии как научной основы химического производства сыграла организация в стране сети научных учреждений, в которых разрабатывалась теория химико-технологических процессов конкретных производств. После 1919 г. были созданы Научно-исследовательский физико-химический институт (НИФХИ) им. Л. Я. Карпова, НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам, Институт гидролизной промышленности, Институт силикатов, Государственный институт прикладной химии, Химико-фармацевтический институт. После 1930 г. к ним добавляются НИИ пластмасс, НИИ резиновой промышленности, Государственный институт азотной промышленности и продуктов органического синтеза, НИИ полупродуктов и красителей, Институт искусственного волокна, а в послевоенные годы – Институт горнохимического сырья, НИИ основной химической промышленности, ВНИИ органического синтеза, ВНИИ синтетических каучуков, ВНИИ синтетических спиртов и др.

В 50–60-е годы в связи с необходимостью увеличения производства химической продукции возникает потребность в разработке новых технологических процессов. С этой целью создаются такие научные центры, как НИИ технико-экономических исследований, научно-производственные объединения «Пластполимер», «Пигмент» и др.

Одновременно выходят в свет фундаментальные исследования по проблемам химической технологии и учебники: «Материалы и процессы химической технологии» **Д. П. Коновалова** (1924 г.); «Принципы инженерной химии» **В. Уокера, В. Льюиса и В. Мак-Адамса** (1923 г.); «Основные процессы и аппараты химической технологии» **А. Г. Касаткина** (1935–37 гг.); «Общая химическая технология» **С. И. Вольфковича** (1940–53 гг.); «Общая химическая технология» **А. М. Кутепова** и др. (1985 гг.); «Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии» **А. Н. Плановского и П. И. Николаева** (1972 г.); «Основы химической технологии» под редакцией **И. П. Мухленова** (1991 г.); «Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза» **Н. Н. Лебедева** (1981 г.); «Основы биотехнологии» **Н. П. Елинова** и др. В них рассматриваются такие важнейшие проблемы химической технологии, как теория химических реакторов, моделирование химико-технологических процессов, кинетические закономерности процессов и пути их интенсификации и т. п.

За последние десятилетия существенно возросли экологические проблемы, стоящие перед человечеством. Человек построил производство как открытую систему. Открытую на входе (общественное производство начинается с вовлечения в него определённых природных ресурсов); открытую в самом процессе производства (подвод энергии, воды и т. п.); открытую на выходе (человек получает готовую продукцию и выбрасывает в окружающую среду продукты природы, не переработанные в предметы потребления и средства производства, – так называемые отходы производства). Нефтехимическое производство

не исключение, а типичный представитель открытой системы. Такое (открытое) производство может существовать достаточно долго лишь в малых масштабах. Если же производство начинает неуклонно расширяться, то рано или поздно оно приходит в противоречие с общим принципом, на котором строится жизнь на нашей планете, – принципом замкнутого цикла.

Проблемой получения веществ без отходов занимается *нанотехнология* (*nanos* – от греческого, карлик) – новое направление науки, изучающее принципы «построения», или «складывания» из атомов веществ с заданными свойствами. Теоретически могут быть синтезированы практически любые вещества, в том числе и такие, которых нет в природе. Для этого необходима лишь техника, которая установит данный атом в нужное положение в данной молекуле.

Для удобства изучения можно выделить понятие «*технология химического или нефтехимического производства*», т. е. химическая технология как способ производства или, точнее, как теоретическая основа конкретного производства. Это понятие включает в себя:

- сырьё и вспомогательные материалы для технологии;
- механизм и химизм технологического процесса;
- структурную схему;
- принципиальную технологическую схему;
- технологический режим;
- перечень и качественные показатели целевых продуктов;
- способ утилизации отходов.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятиям: «технология», «химическая технология», различия и особенности.
2. Чем характеризуется химическая технология? Что является её целью?
3. Химическая технология как научная дисциплина. Составляющие и краткая их характеристика.
4. Как химическая технология согласуется с окружающей средой?
5. Какая наука занимается проблемой получения веществ без отходов?

Список рекомендуемой литературы

1. *Алтухов, К.В.* Химическая технология / К.В. Алтухов, И.П. Мухленов, Е.С. Тумаркина. М.: Просвещение, 1985.
2. *Абалонин, Б.Е.* Основы химических производств / Б.Е. Абалонин, И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампиди. М.: Химия, 2001.
3. *Амелин, А.Г.* Общая химическая технология / А.Г. Амелин, А.И. Малахов, Н.Е. Зубова и др. М.: Химия, 1997.

4. Бесков, В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. М.: Химия, 1999.
5. Давидан, Г.М. Общая химическая технология / Г.М. Давидан. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2003.
6. Мухленов, П.И. Общая химическая технология: в 2-х кн. / П.И. Мухленов, А.Я. Авербух, Е.С. Тумаркина. М.: Высш. школа, 1984.
7. Основы химической технологии / под ред. П.И. Мухленова. М.: Высш. школа, 1991.
8. Скобло, А.И. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: учебник для вузов / А.И. Скобло, Ю.К. Молоканов, А.И. Владимиров, В.А. Щелкунов. 3-е изд. – М.: ООО «Недра - Бизнесцентр», 2000.
9. Соколов, Р.С. Химическая технология: в 2-х т. / Р.С. Соколов. М.: ВЛАДОС, 2000.

ТЕМА 2

ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Химическое производство – совокупность процессов и операций, осуществляемых в машинах и аппаратах и предназначенных для переработки сырья путём химических превращений в необходимые продукты. Общие требования к химическому производству:

- получение необходимого продукта;
- экологическая безопасность;
- безопасность и надёжность эксплуатации;
- максимальное использование сырья и энергии;
- максимальная производительность труда.

Основное назначение химического производства – получение продукта. При этом химическое производство является многофункциональным. Общая структура его включает в себя следующие функциональные части:

- подготовка сырья;
- переработка сырья;
- выделение основного (*целевого*) продукта;
- санитарная очистка и утилизация отходов;
- энергетическая система;
- подготовка вспомогательных материалов для технологии;
- водоподготовка;
- система управления.

2.1. Функциональные части

2.1.1. Подготовка сырья включает в себя его предварительную обработку – измельчение, очистку от примесей, растарку и дозирование, смешивание компонентов и т. д. Процессы подготовки сырья зависят от вида сырья и условий превращения.

Подготовленное сырьё проходит ряд превращений, в результате чего образуется необходимый продукт производства. Поскольку исходное сырьё, как правило, содержит примеси, превращение может быть неполным и могут образовываться другие вещества, поэтому приходится *выделять основной продукт* из образовавшейся смеси, очищать его от примесей.

Отходы производства или невостребованные продукты переработки сырья могут содержать как вредные компоненты, которые опасно выбрасывать в окружающую среду, так и полезные, которые нецелесообразно выбрасывать. Поэтому существенным элементом химического производства является санитарная очистка и утилизация отходов производства. *Санитарная очистка*, или обезвреживание отходов, – это перевод токсичных составляющих в безвредные, с тем чтобы их можно было удалить из производства, не опасаясь заражения окружающей среды. Хотя, даже обезвреженные отходы производства не являются полностью безопасными для окружающей среды, ибо загрязняют её в любом случае. Выбрасывая отходы в окружающую среду, необходимо позаботиться об обеспечении безвредности существования в той экосистеме, в которой расположено производство. Наиболее рациональным является превращение отходов основного производства в дополнительный полезный продукт с тем, чтобы если и не исключить, то существенно уменьшить *количество* выбрасываемых отходов.

2.1.2. Энергетическая система. Химическая промышленность потребляет много энергии, чтобы обеспечить переработку сырья в продукты. Около 15 % всех мировых энергоресурсов расходуется в этой области производства. Поэтому энергетическая система – важный и сложный элемент химического производства. Энергия не столько потребляется непосредственно для получения продукта, сколько обеспечивает условия его производства. Кроме того, нередко химические превращения сопровождаются выделением энергии (экзотермические реакции). Поэтому энергетическая система должна обеспечивать не только распределение энергии по стадиям производства, но и по возможности возвращение (утилизацию) её после использования в переработке сырья.

2.1.3. Вспомогательные материалы. Кроме энергии в химическом производстве используются вспомогательные материалы. К ним относятся сорбенты для очистки и выделения продуктов; вещества, с помощью которых создаётся среда, необходимая для протекания процессов, и др. Особое место занимает вода – она используется для охлаждения технологических потоков, выработки пара, растворения и разбавления технологических потоков. Потребление её может быть значительным. Подготовка вспомогательных материалов и особенно водоподготовка – также очень важная и сложная часть химического производства. Поскольку вспомогательные материалы и вода обеспечивают технологический процесс, но, как правило, не входят в конечные продукты производства, то система подготовки должна обеспечивать восстановление их свойств после проведения цикла операций с их участием и возврат их в производство.

2.1.4. Система управления. Сложное химическое производство невозможно эксплуатировать без системы управления. Она обеспечивает контроль состояния производства, проведение процесса при наилучших условиях, защиту от нежелательных (аварийных) ситуаций, пуск и остановку сложной системы и представляет собой автоматизированную систему управления технологическим процессом (АСУ ТП).

2.2. Компоненты химического производства

Переменные компоненты – постоянно потребляются или образуются в производстве. К ним относятся:

- сырьё, поступающее на переработку;
- вспомогательные материалы, в т. ч. вода и воздух как теплоносители, растворители и т. д.;
- вода как реагент;
- воздух (кислород) как реагент;
- продукты (*основной и дополнительный*) как результат переработки сырья;
- отходы производства;
- энергия, обеспечивающая функционирование производства.

Постоянные компоненты закладываются в производство (*оборудование, конструкции*) или участвуют в нём (*персонал*) на весь или почти весь срок его существования. Сюда входят:

- аппаратура (*машины, аппараты, ёмкости, трубопроводы, арматура*);
- устройства контроля и управления;
- строительные конструкции (*здания, сооружения*);
- обслуживающий персонал.

2.3. Химико-технологический процесс

Совокупность операций и типовых (*единичных*) процессов переработки сырья и материалов в продукты называют технологическим процессом.

Химико-технологический процесс – последовательность процессов (*химических, физико-химических и их сочетаний*) целенаправленной переработки исходных веществ в продукты. В совокупном химико-технологическом процессе выделяются отдельные виды процессов и операций, классифицированные по их основному назначению, а также соответствующие аппараты или машины, в которых они осуществляются.

Механические и гидромеханические процессы – перемешивание материалов, изменение их формы и размеров, сжатие и расширение, смешение и разделение потоков. Все они протекают без изменения химического и фазового состава обрабатываемого материала. Для проведения этих процессов предназначено разнообразное оборудование. К нему относят транспортёры, питатели, измельчители, диспергаторы, формователи, компрессоры, насосы, смесители, фильтры.

Теплообменные процессы – нагрев, охлаждение, изменение фазового состояния. Они протекают в теплообменниках, кипятильниках, конденсаторах, плавильниках, сублиматорах.

Массообменные процессы – межфазный обмен, в результате которого меняется компонентный состав контактирующих фаз без коренного изменения химического состава, т. е. химических превращений. Это растворение, кристаллизация, сушка, дистилляция, ректификация, абсорбция, экстракция, десорбция. Они осуществляются в соответствующих аппаратах: сушилках, дистилляторах, ректификационных колоннах, абсорберах, экстракторах, десорберах.

Химические процессы – связаны с изменением химического состава веществ в химических реакторах.

Кроме этих основных процессов совокупного химико-технологического процесса, в химическом производстве осуществляются также энергетические процессы и процессы управления.

Энергетические процессы – взаимное преобразование различных видов энергии (*тепловой, механической, электрической и т. д.*). Для этого используется оборудование: турбины, генераторы, моторы и др.

Процессы управления – получение и передача информации о состоянии потоков и веществ, изменении их состояния. К устройствам управления относятся датчики, сигнальные и информационные системы, клапаны, задвижки, вентили, системы автоматического регулирования и т. д.

Часто в каком-либо процессе имеют место одновременно два явления и более. В таких случаях процесс следует классифицировать по его основному назначению в технологической схеме. Например, сжатие газа в компрессоре

сопровождается его нагревом, но по основному назначению – это процесс механический. В детандере сжатый газ совершает механическую работу, сильно при этом охлаждаясь. По назначению – это процесс теплообменный, предназначенный для выработки холода. Исследование и разработка отдельных процессов и их совокупности – химико-технологического процесса – основная область профессиональной деятельности химика-технолога.

2.4. Показатели химического производства

Определение полезности и эффективности химического производства и технологического процесса в нём производится по разным показателям, которые сгруппированы следующим образом.

Технические показатели определяют качество химико-технологического процесса.

Производительность (мощность) производства – количество получаемого продукта или перерабатываемого сырья в единицу времени:

$$\Pi = \frac{G}{\tau},$$

где Π – производительность;

G – количество получаемого продукта или перерабатываемого сырья за время τ .

Обычно производительность выражают количеством выхода продукта за один час или одни сутки (например, м³/ч, т/ч или т/сут), показывая максимальную возможность производства в непрерывном режиме. Производительность за длительный срок работы – один год – учитывает плановые остановки производства. Поэтому в химических производствах для связи часовой или суточной производительности с годовой принимают, что производство работает 8000 часов, или 330 суток в году. Реально число часов непрерывной работы в году принимают в зависимости от характера производства, определяющего фактическое время на профилактику и ремонт. Время непрерывной работы химического производства составляет 8000–8520 часов в год, из них от 216 до 736 часов планируется на остановку.

Расходный коэффициент показывает количество затраченного сырья, материалов или энергии на производство единицы целевого продукта.

Выход продукта – отношение реально получаемого количества продукта из используемого сырья к максимальному его количеству, содержащемуся в сырье и которое теоретически можно получить.

Интенсивность процесса – количество перерабатываемого сырья или образующегося продукта в единице объема аппарата. Этот показатель характери-

зует интенсивность протекания процесса в технологическом аппарате и совершенство организации процесса.

Удельные капитальные затраты – затраты на оборудование, отнесённые к единице его производительности. Для начала производства необходимы единовременные затраты на аппараты, машины, трубопроводы, сооружения и прочее, т. е. капитальные затраты. Они характеризуют эффективность организации процесса в отдельных аппаратах и производстве в целом, совершенство используемых конструкций. Этот показатель выражается в натуральных величинах или в денежном виде.

Качество продукта определяет его потребительские свойства и товарную ценность. Показатель индивидуален для каждого продукта. Он может включать содержание примесей, физические и химические показатели, внешний вид и размеры, цвет, запах и прочее. Определяется нормативными документами. В настоящее время всё большее значение приобретают нормативные требования, определяемые техническими условиями потребителя при заключении соглашения о поставке.

Экономические показатели определяют экономическую эффективность производства.

Себестоимость продукции – суммарные затраты на получение продукта. Имеет денежное выражение.

Производительность труда – количество продукции, произведённой в единицу времени (обычно год), в пересчёте на одного работающего; характеризует эффективность производства относительно затрат труда.

Экономические показатели рассчитываются на основе технических показателей. Некоторые из них (*производительность, расходные коэффициенты, удельные капитальные затраты*) можно представить в денежном выражении. Технические и экономические показатели также называют технико-экономическими показателями.

Эксплуатационные показатели характеризуют изменения, возникающие в химико-технологическом процессе и производстве во время эксплуатации при появлении отклонений от регламентированных условий и состояний. Влияние отклонений на показатели процесса, возможность управления процессом определяются эксплуатационными показателями.

Надёжность характеризуют средним временем безаварийной работы либо числом аварийных остановов оборудования или производства в целом за определённый отрезок времени. Этот показатель зависит от качества используемого оборудования и правильности его эксплуатации.

Безопасность функционирования – вероятность нарушений, приводящих к нанесению вреда или ущерба обслуживающему персоналу, оборудованию, а также окружающей среде и населению.

Чувствительность к нарушениям режима и изменению условий эксплуатации определяется отношением изменения показателей процесса к этим отклонениям.

Управляемость и регулируемость (технологичность) характеризуют возможность поддерживать показатели процесса в допустимых пределах, определяют величину допустимых изменений условий процесса, управляющие параметры и их взаимовлияние (*сложность управления*).

Социальные показатели определяют комфортность работы на данном производстве и его влияние на окружающую среду.

Безвредность обслуживания следует из сопоставления санитарно-гигиенических условий для обслуживающего персонала с соответствующими нормами по загазованности, запылённости, уровню шума и др.

Степень автоматизации и механизации определяет долю ручного и тяжёлого труда в эксплуатации производства.

Экологическая безопасность – степень вредного воздействия производства на окружающую среду и экологическую обстановку в регионе.

Перечень основных показателей химического производства свидетельствует о том, насколько высоки требования к качеству его разработки, проектирования, создания и эксплуатации. Часто одновременное достижение наилучших результатов по каждому из этих требований вступает в противоречие друг с другом. Необходимы компромиссные решения. Поэтому инженер-технолог должен иметь не только обширные разносторонние знания, но и высокую культуру.

Предметом изучения является часть науки «химическая технология», рассматривающая производство органических веществ. При этом необходимы базовые знания, полученные при изучении следующих дисциплин:

- общая химия;
- неорганическая химия;
- органическая химия;
- физическая химия;
- аналитическая химия;
- процессы и аппараты химической технологии;
- поверхностные явления и дисперсные системы;
- общая химическая технология;
- химия и физика нефти и газа.

Контрольные вопросы

1. Какие требования предъявляются к химическому производству?
2. Дайте характеристику функциональным частям химического производства.
3. Какие компоненты химического производства вы знаете? Дайте краткую их характеристику.
4. Дайте классификацию типовых процессов, составляющих химико-технологический процесс (ХТП).
5. Каковы технико-экономические показатели ХТП?
6. Приведите примеры эксплуатационных и социальных показателей химико-технологического процесса.

Список рекомендуемой литературы

1. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. М.: Химия, 1999.
2. Основы химической технологии / под ред. П.И. Мухленова. М.: Высш. школа, 1991.
3. *Соколов, Р.С.* Химическая технология: в 2-х т. / Р.С. Соколов. М.: ВЛАДОС, 2000.
4. *Тимофеев, В.С.* Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. М.: Высш. школа, 2003.

ТЕМА 3

ОСНОВЫ ХИМИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Углеводороды, как говорит само название их, – это вещества, состоящие из двух элементов – водорода и углерода. Углеводороды можно рассматривать как родоначальников всех остальных классов органических соединений.

Углеводороды могут отличаться как углеродным скелетом (наличие цепи или различных циклов), так и характером углерод-углеродных связей (одинарных, двойных, тройных, ароматических). Атомы углерода в алканах связаны между собой простыми связями в незамкнутые линейные или зигзагообразные разветвленные цепи, лежащие в одной плоскости. Длина связи $C - C$ составляет 0,154 нм, а $C - H -$ 0,109 нм. Угол между связями $C - C - C$ в газовом состоянии равен $109,28^\circ$. В кристаллических структурах этот угол выше на 2° или немного больше. Кристаллическая структура *n*-алкана – тетраэдрическая. В цен-

тре тетраэдра находится атом углерода, валентные связи которого направлены к вершинам тетраэдра.

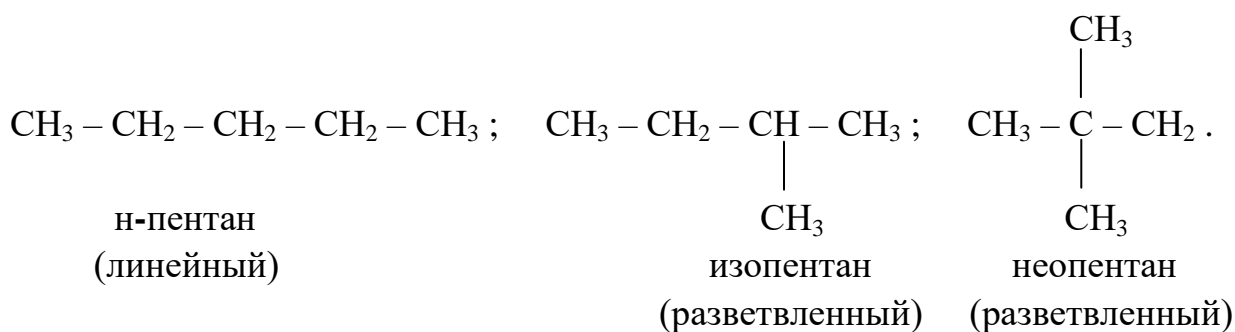
Все углеводороды можно разделить на две крупные группы: *ациклические* и *карбоциклические*.

Ациклические углеводороды отличаются наличием незамкнутой цепи углеродных атомов. В свою очередь ациклические углеводороды делятся на две большие группы:

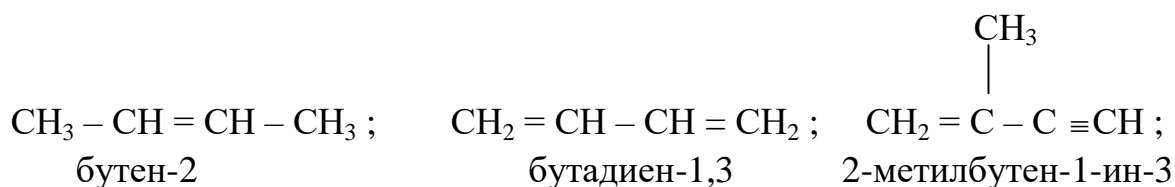
- *насыщенные*, или *предельные* (алканы или парафины), наиболее богатые углеродом и неспособные присоединять атомы водорода;
- *ненасыщенные*, или *непредельные* (алкины, алкены, алкадиены и др.), способные к реакциям присоединения.

Ациклические углеводороды могут иметь углеродную цепь *линейную* и *разветвленную*.

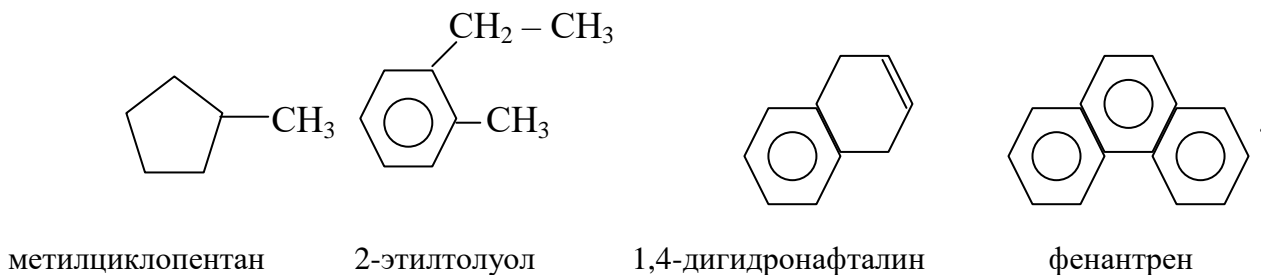
1. Насыщенные углеводороды:



2. Ненасыщенные углеводороды:



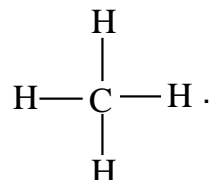
Карбоциклические углеводороды – это соединения, в которых цепь атомов углерода замкнута в кольцо:



3.1. Алканы

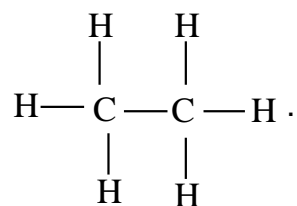
3.1.1. Общие сведения об алканах. Алканы (или как их еще называют *парафины*) – насыщенные углеводороды, метановые углеводороды, углеводороды жирного ряда – характеризуются общей формулой C_nH_{2n+2} .

Простейшим представителем ряда алканов является *метан*. Он имеет химическую формулу CH_4 , структурную формулу

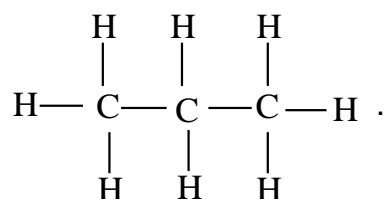


Это простейший насыщенный ациклический углеводород. При нормальных условиях CH_4 – бесцветный газ с температурой кипения минус 164 °С. Метан – основной компонент природного и попутного нефтяного газа (30–90 %), а также рудничного (в каменноугольных забоях) и болотного газа (на торфоразработках). Горит бесцветным пламенем. С воздухом образует взрывоопасную смесь. Служит сырьем для получения синтез-газа, метанола, формальдегида, уксусной кислоты, газового технического углерода и других ценных продуктов. Метан встречается в растворенном виде в сырой нефти и образуется во вторичных процессах переработки нефтяных фракций.

Этан – второй представитель ряда алканов. Это бесцветный газ с температурой кипения минус 88,6 °С. Содержится в нефтяных и природных газах (до 20 %). Как и метан, этан образуется во вторичных процессах переработки нефтяных фракций. Он служит сырьем процесса пиролиза, синтеза спиртов, эфиров и др. Химическая формула этана C_2H_6 , структурная формула



Пропан – третий представитель ряда алканов. Пропан – бесцветный газ с температурой кипения минус 42,1 °С. Химическая формула пропана C_3H_8 , структурная формула

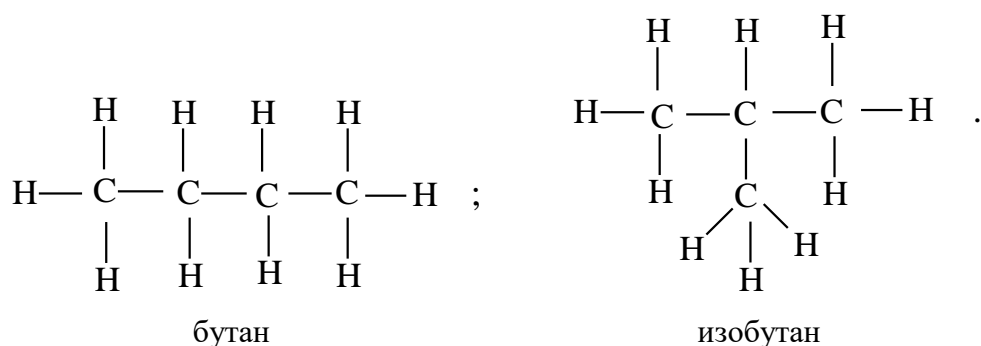


Пропан содержится в некоторых месторождениях природного газа, в попутном газе. Он встречается в растворенном виде в сырой нефти и образуется во вторичных процессах переработки нефтяных фракций. Пропан в смеси с бутаном используется как моторное и бытовое топливо. Пропан так же, как и этан, может быть сырьем для процесса пиролиза.

Алканы $C_1 - C_3$ не имеют структурных изомеров, так как невозможно расположить в пространстве менее четырёх атомов углерода.

Эти углеводороды обычно называют «*легкие углеводороды*», в отличие от C_4 и выше (C_{4+}).

Бутан и изобутан – последние газообразные представители ряда алканов. Температура кипения бутана минус $0,5^\circ\text{C}$, а изобутана – минус $11,5^\circ\text{C}$. Они являются структурными изомерами. Эмпирическая формула бутана и изобутана C_4H_{10} . Эти углеводороды имеют следующие структурные формулы:



Хотя *n*-бутан и изобутан имеют одинаковые эмпирические (брутто) формулы, поведение их различно. Они кипят при разных температурах, имеют разные плотности (потому что по-разному упакованы); кроме того, они могут вступать в разные химические реакции. То же касается изомеров пентана и любых других изомеров подобного вида.

Бутаны содержатся в ряде месторождений природного газа, в попутном газе. Встречаются в растворенном виде в сырой нефти и образуются во вторичных процессах нефтепереработки. Бутаны являются компонентом бытового и автомобильного топлива. *n*-Бутан – сырье для получения бутадиена – мономера для производства каучуков. Изобутан (вместе с изобутиленом) является компонентом сырья процесса алкилирования. Из изобутана получают изобутилен, являющийся также сырьем для производства каучуков.

3.1.2. Номенклатура и изомерия алканов. Как было показано, начиная с бутана, мы встречаемся с явлением *структурной изомерии*. С удлинением углеродной цепочки в молекуле алкана число возможных структурных изомеров быстро возрастает (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Связь количества атомов углерода в молекуле алкана
с числом структурных изомеров

Число углеродных атомов	Число изомеров	Число углеродных атомов	Число изомеров
1	1	8	18
2	1	9	35
3	1	10	75
4	2	15	4 347
5	3	20	336 319
6	5	25	36 797 588
7	9	30	4 111 846 763

Наличие огромного числа структурных изомеров потребовало систематизировать принципы их наименования. Правила, названия, термины, применяемые в органической химии, определяет *номенклатура*.

В органической химии применяют эмпирическую, рациональную и систематическую номенклатуры.

Эмпирическая (тривиальная) номенклатура – это случайные названия органических соединений, обычно указывающие на их происхождение или какое-либо свойство. Примерами таких названий служат цетан, ацетон, уксусная и муравьиная кислоты, формальдегид, мочеви́на, фуран и др.

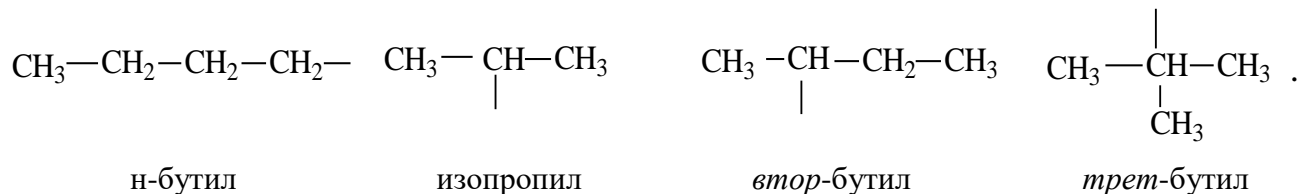
Рациональная номенклатура учитывает строение называемого соединения. Основным ее признаком является обозначение всех изомеров и гомологов как производных родоначальника ряда, в случае парафинов – метана. В настоящее время эта номенклатура применяется в тех случаях, когда она дает особенно наглядное представление о соединении.

Основные принципы современной международной (*систематической*) номенклатуры были приняты в 1892 г. в Женеве, откуда произошло одно из названий этой номенклатуры (*женевская*). На последующих съездах химиков в эту номенклатуру были внесены изменения и дополнения. Окончательная редакция номенклатуры была принята в 1965 г. в Париже, где она была названа IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Согласно этой номенклатуре первые четыре предельных углеводорода с нормальной структурой (без разветвлений) имеют эмпирические названия метан, этан, пропан, бутан. Далее названия углеводородов образуются из греческих и латинских (*нонан*) числительных с добавлением окончания *-ан*: *пентан* C_5H_{12} , *гексан* C_6H_{14} , *гептан* C_7H_{16} , *нонан* C_9H_{20} , *декан* $C_{10}H_{22}$, *ундекан* $C_{11}H_{24}$, *додекан* $C_{12}H_{26}$ и т. д.

Чтобы дать названия изомерам с разветвленной цепью, надо знать наименования простейших одновалентных органических радикалов – остатков, образующихся при отрыве одного атома водорода от предельного углеводорода. Такие радикалы называют, заменяя окончания *ан* предельных углеводородов на *ил*: алканы – *алкилы*; метан – *метил* ($\text{CH}_3 -$); этан – *этил* ($\text{C}_2\text{H}_5 -$) и т. д.

Для других разветвленных радикалов применяют следующие названия:



Для того чтобы назвать по женеvской номенклатуре предельный углеводород, руководствуются следующими правилами.

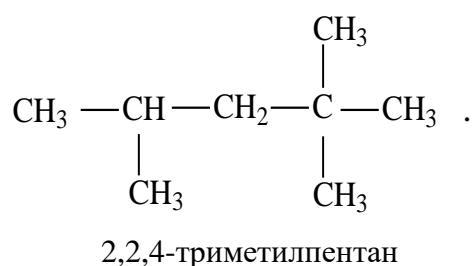
1. Выбирают наиболее длинную цепь атомов углерода и нумеруют ее с того конца, к которому стоит ближе заместитель (боковое ответвление).

2. Соединение рассматривается как производное нормального углеводорода, имеющего такую же пронумерованную цепь.

3. Место заместителя обозначают цифрой, соответствующей номеру атома углерода, у которого стоит заместитель.

4. Если в цепи имеется несколько заместителей, положение каждого из них указывают отдельно соответствующими цифрами, и каждый заместитель указывается особо. Если соединение имеет несколько одинаковых заместителей, например три метильные группы, то после трех цифр, обозначающих их места, говорят «триметил».

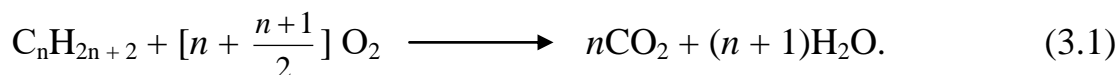
Рассмотрим применение этих правил на примере одного из углеводородов и назовем его:



По рациональной номенклатуре название этого углеводорода таково: *изопропил-третбутилметан*. Еще одно его название (тривиальное) – *изооктан*. Изооктан является эталонным бензином с октановым числом 100.

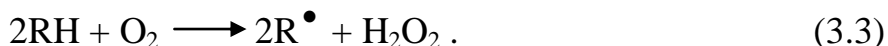
3.1.3. Химические свойства алканов. В связи с тем, что алканы обладают большой химической инертностью, для них характерно относительно небольшое количество типов реакций.

Полное окисление. Полное окисление при избытке кислорода протекает по схеме реакции горения:



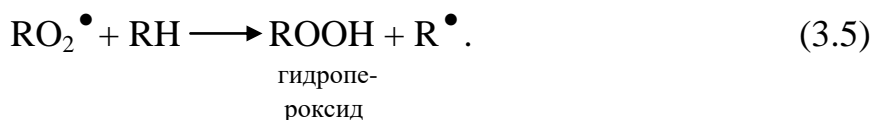
Неполное окисление, согласно теории **Н. Н. Семенова и Н. М. Эммануэля**, протекает по радикально-цепному механизму и включает четыре стадии: зарождение цепи, продолжение цепи, разветвление цепи и обрыв цепи.

Зарождение цепи

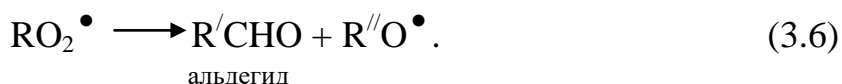


Энергия разрыва связи $\text{C} - \text{H}$ в зависимости от природы соединения составляет от 290 до 420 кДж/моль.

Продолжение цепи



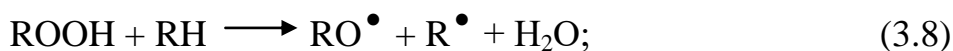
Возможна и такая реакция (особенно при жидкофазном окислении), протекающая с разрывом связи $\text{C} - \text{C}$:



Разветвление цепи

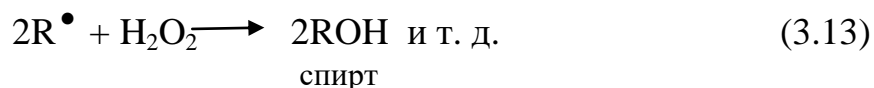


или



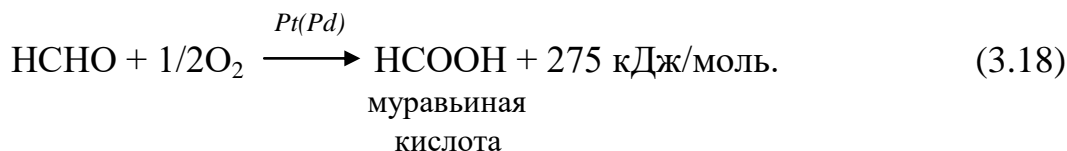
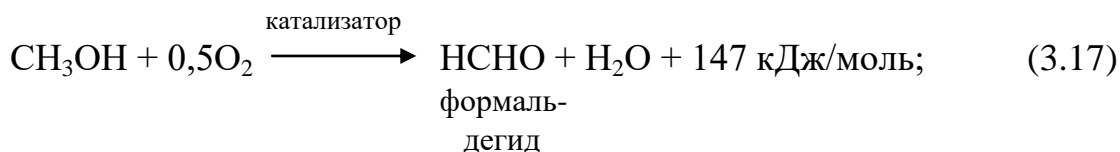
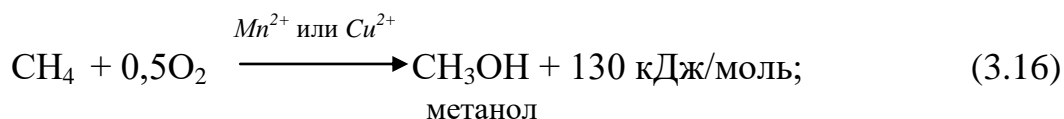
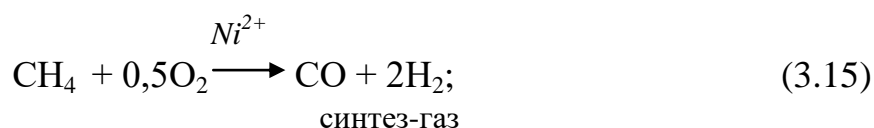
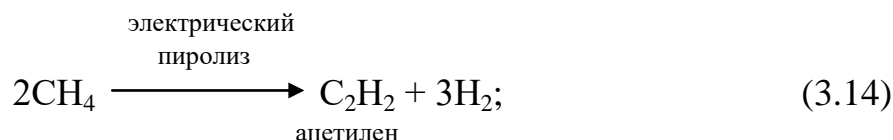
Обрыв цепи при жидкофазном окислении. Гибель свободных радикалов может происходить при взаимодействии их со стенкой реактора. Вследствие высокой вязкости среды в жидкой фазе диффузия радикалов к стенке затруднена и в ней происходит в основном *квадратичный* обрыв цепи:





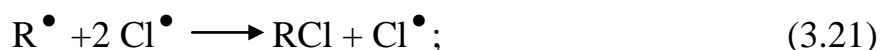
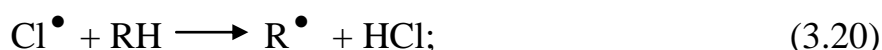
Эти реакции идут с небольшой энергией активации (4–8 кДж/моль).

Неполное окисление легких углеводородов. Известны в промышленности процессы окисления метана, этана, бутана. Окисление легких алканов ведут при низких (150–250 °С) и высоких (400–600 °С и выше) температурах с применением катализаторов и без них при различном времени контакта. В зависимости от условий реакции протекают по-разному:



В промышленной практике окисление алканов ведут в газовой фазе при значительном избытке углеводородов без катализатора при температуре 330–370 °С.

Галогенирование алканов. Подобные реакции относят к радикально-цепным. Различают термическое, фотохимическое и инициированное галогенирование. Схема процесса с хлором такова:



Наиболее реакционноспособным является водород при третичном атоме углерода, затем при вторичном атоме и потом при первичном атоме углерода.

Наибольшее практическое применение имеют хлорпроизводные соединения метана и этана – хлористый метил (CH_3Cl); хлористый метилен (CH_2Cl_2); хлороформ ($CHCl_3$); четыреххлористый углерод (CCl_4); 1,2-дихлорэтан ($CH_2Cl - CH_2Cl$) и 1,1,1-трихлорэтан ($CCl_3 - CH_3$).

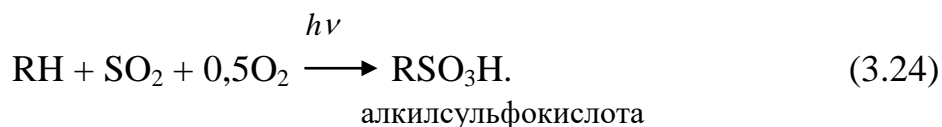
Продукт частичного замещения водорода хлором во фракции алканов $C_{10} - C_{18}$ используют в производстве алкиларилсульфонатов, которые далее применяют в производстве СМС.

Сульфирование алканов. Прямое сульфирование алканов протекает с трудом и обычно сопровождается окислением. По этой причине этот процесс промышленного применения не имеет. Значительно легче алканы сульфатируются методами сульфохлорирования и сульфоокисления.

Сульфохлорирование. Эта реакция протекает при облучении реагентов ультрафиолетовым светом:

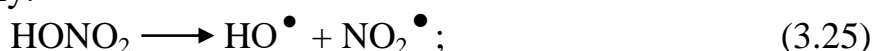


Сульфоокисление. Под действием УФ-облучения нормальные алканы вступают в реакцию:



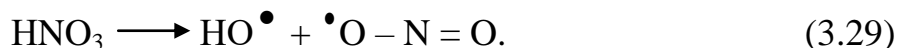
Сульфоокислению подвергают n-алканы от C_{10} и выше.

Нитрование. Газофазное окисление алканов азотной кислотой протекает по следующему механизму:

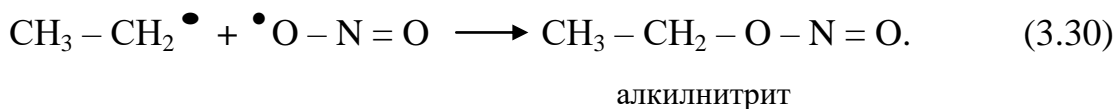


Характерной особенностью нитрования алканов является образование нитросоединений как с числом атомов углерода в молекуле, равным числу атомов углерода в исходном углеводороде, так и с меньшим числом углеродных атомов. Такое явление называют *деструктивным нитрованием*.

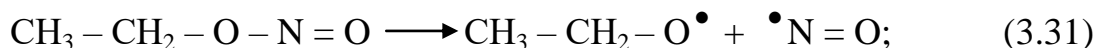
Механизм этого феномена состоит в следующем. Параллельно с образованием радикала NO_2^\bullet по реакции (3.25) также образуется нитритный радикал $^\bullet O - N = O$:



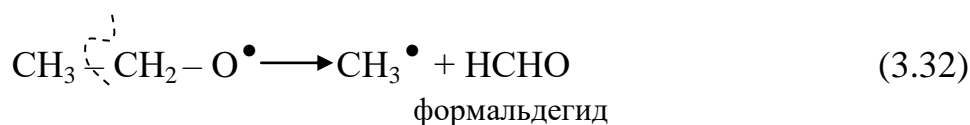
Далее нитритный радикал реагирует с углеводородным радикалом, давая алкилнитрит:



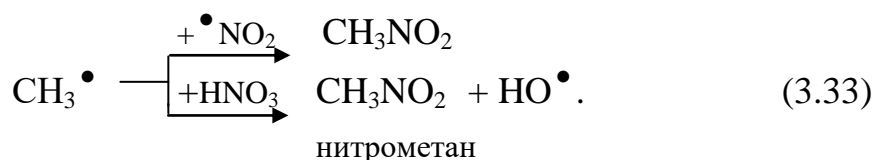
Затем алкилнитрит разлагается по схеме



алкоксирадикал распадается дальше по β -связи:

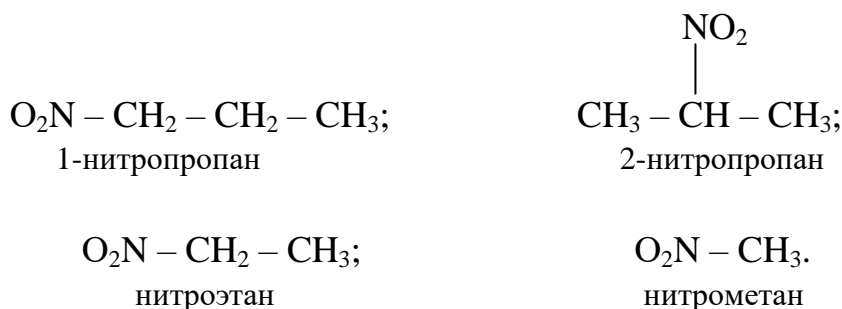


и образовавшийся метильный радикал реагирует с нитрующим агентом:



Промышленный процесс нитрования проводят при 450 °С и при соотношении углеводорода и азотной кислоты: (5–10):1 моль/моль.

При нитровании, например, пропана, образуются все четыре возможные нитропроизводные алканов:



Вместе с нитропроизводными при нитровании пропана образуются карбоновые кислоты и в меньшей степени альдегиды и спирты.

3.2. Алкены

3.2.1. Общие сведения об алкенах. Алкены (олефины, этиленовые углеводороды) – класс углеводородов с одной двойной связью углерод-углерод. Алкены характеризуются общей эмпирической формулой C_nH_{2n} . Алкены образуют гомологический ряд, в начале которого находится этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

3.2.2. Номенклатура и изомерия алкенов. В отличие от алканов, которые обладают только структурной изомерией, алкены обладают также изомерией по положению двойной связи в цепи. Кроме того, в ряду олефинов имеет место и пространственная (геометрическая), так называемая *цис-транс*-изомерия.

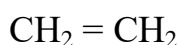
Поэтому число изомеров алкена, имеющего равное количество атомов углерода в молекуле, больше, чем у соответствующего алкана (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Зависимость количества изомеров алкенов от числа атомов С в молекуле

Число углеродных атомов	Количество изомеров	
	парафинов	олефинов
1	1	-
2	1	1
3	1	1
4	2	3
5	3	5
6	5	13
7	9	27
8	18	66
9	35	154

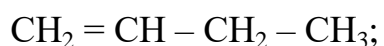
Названия олефинов по систематической номенклатуре образуются из названий аналогичных парафинов путем замены окончания *ан* на *ен*; при этом цифрой обозначают положение двойной связи. В случае алкенов главной цепью считается самая длинная цепь, включающая двойную связь; нумерацию ведут с того конца, ближе к которому находится двойная связь. Ниже приведены формулы и названия некоторых олефинов.



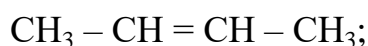
этилен
(этен)



пропилен
(пропен)



псевдобутилен
(1-бутен)



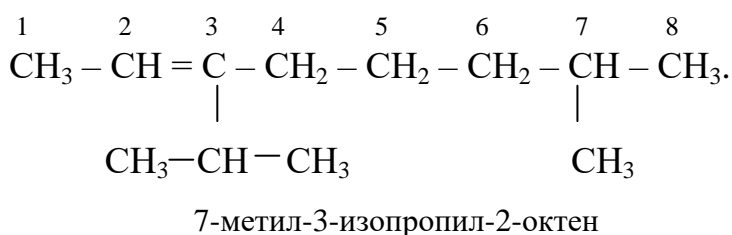
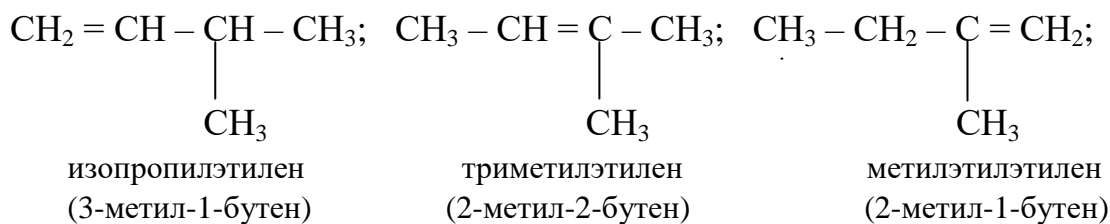
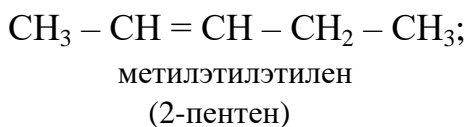
бутилен
(2-бутен)



$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
изобутилен
(2-метилпропен)

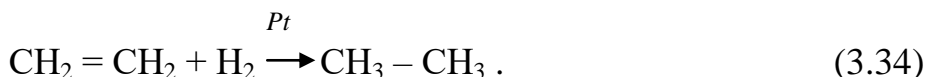


пропилэтилен (амилен)
(1-пентен)

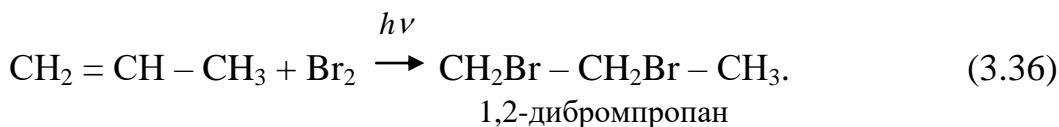
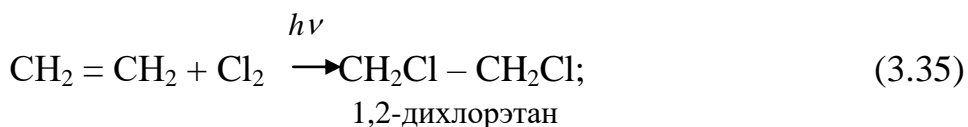


3.2.3. Химические свойства алкенов. Главным структурным элементом, определяющим реакционную способность олефинов, является двойная связь, являющая собой сочетание σ - и π -связей (sp^2 -гибридизация). Поскольку σ -связь более прочная, то π -связь легко переходит в σ -связь путем присоединения по месту двойной связи двух атомов водорода (хлора и т. д.) или атомных групп.

Таким образом, для олефинов наиболее типичными являются реакции присоединения:



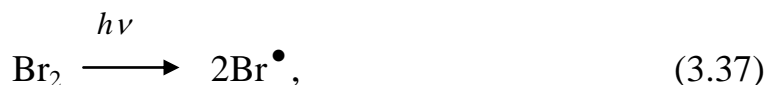
Реакцию (3.34) без катализатора не проводят. Кроме платины, в процессе могут быть использованы *Pd* или *Ni*. Поскольку гидрирование происходит при адсорбции олефина на поверхности катализатора по двойной связи, олефины гидрируются тем легче, чем меньше заместителей у двойной связи (правило С. В. Лебедева).



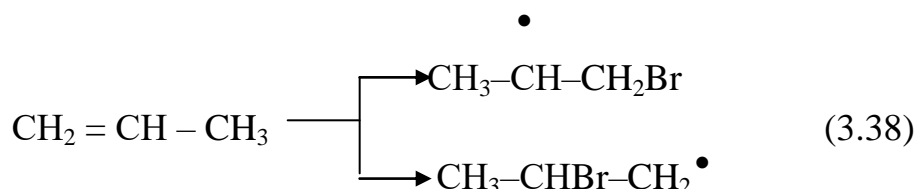
Скорость реакции галогенирования зависит от природы галогена и строения олефина. Фтор реагирует с воспламенением, иод — очень медленно на сол-

нечном свете. Реакция идет тем быстрее, чем больше заместителей у двойной связи. Механизм присоединения галогенов к олефинам может протекать по радикальному и ионному механизмам.

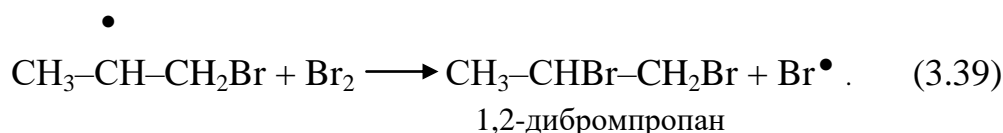
Радикальный механизм описывается следующей схемой:



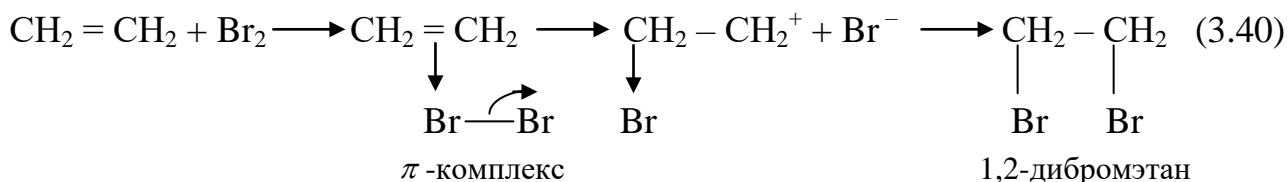
далее пропилен с радикалом Br^\bullet может образовать два новых радикала:



Более легко образуется и более стабилен вторичный радикал, который далее реагирует с молекулой галогена с получением нового радикала галогена и дигалоида:



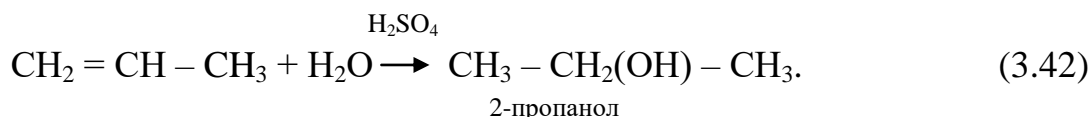
Чаще реакция протекает по ионному механизму:



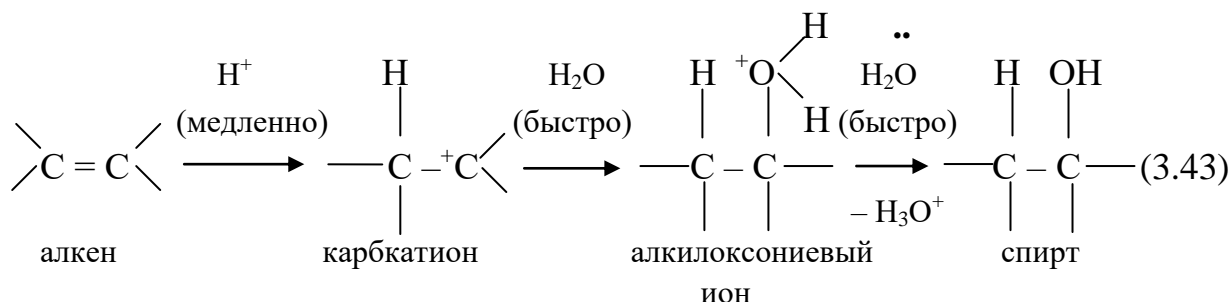
Олефины легко присоединяют галогеноводороды:



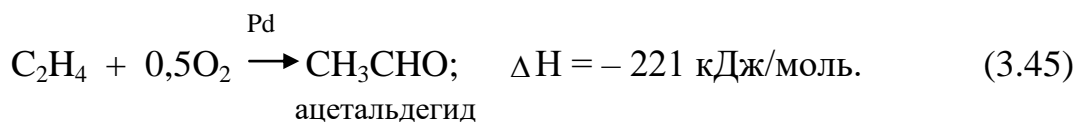
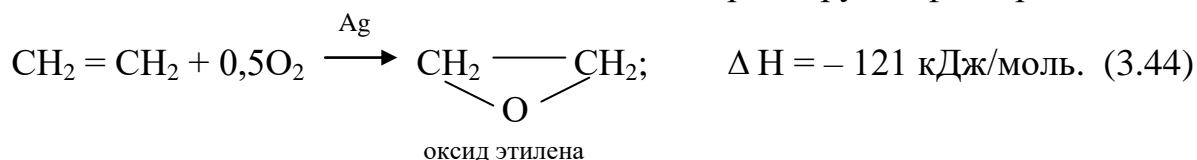
Олефины в присутствии кислотных катализаторов присоединяют воду:



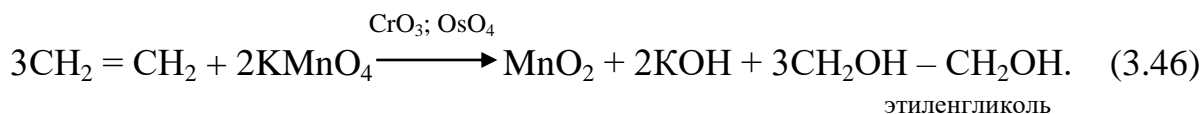
Реакции (3.41) и (3.42) относятся к реакциям электрофильного присоединения и протекают по правилу **В. В. Марковникова**. Механизм таких реакций иллюстрирует следующая схема:



Олефины окисляются кислородом воздуха или другими окислителями. Путь окисления зависит от окислителя, катализатора и других факторов.



Разбавленный раствор перманганата калия (реакция **Е. Е. Вагнера**) в присутствии катализаторов с олефинами образует гликоли:



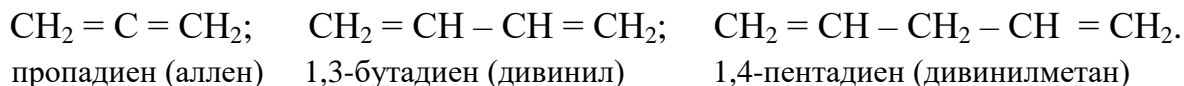
Для олефинов характерна реакция полимеризации



3.3. Алкадиены

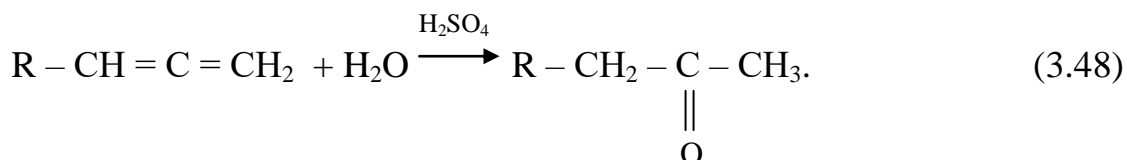
3.3.1. Общие сведения об алкадиенах. Диены имеют две двойные связи в молекуле. Эмпирическая формула диенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Алкадиены по систематической номенклатуре называют так же, как и алкены, заменяя окончание *ен* на *диен*. Положение двойных связей указывают цифрами. Некоторые диены называют старыми эмпирическими названиями. В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают три их разновидности:

- *кумулярованные* – двойные связи размещены у одного углеродного атома;
- *сопряженные* – две двойные связи разделены одной простой связью;
- *изолированные* – двойные связи разделены двумя или более простыми связями. Примеры таких соединений приведены ниже.

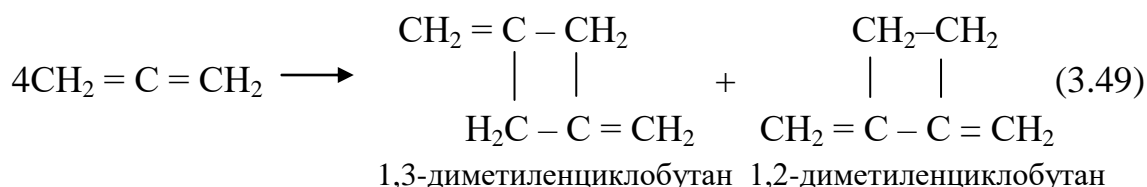


3.3.2. Химические свойства алкадиенов. Диены с разным положением двойных связей существенно различаются по своим химическим свойствам.

Для диенов с кумулированными двойными связями характерна легкость гидратации с образованием кетонов:



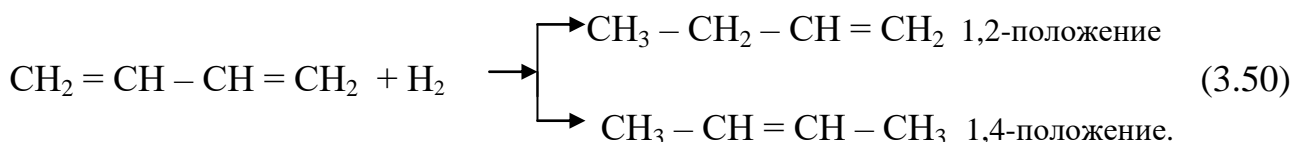
Диены с кумулированными двойными связями также способны конденсироваться с образованием четырехчленных циклов:



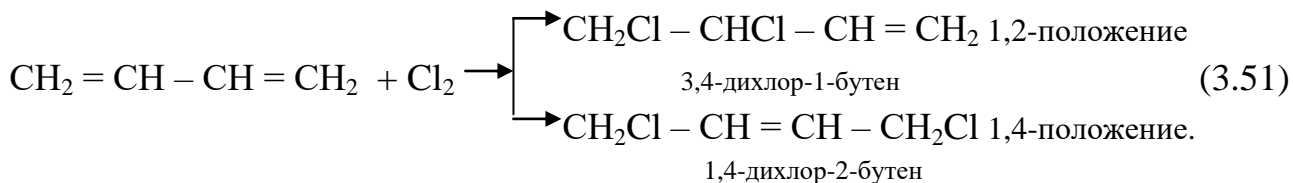
Для диенов с изолированными двойными связями характерны реакции, свойственные алкенам, но в них принимают участие обе двойные связи.

Наибольший интерес среди алкадиенов представляют соединения с сопряженными двойными связями.

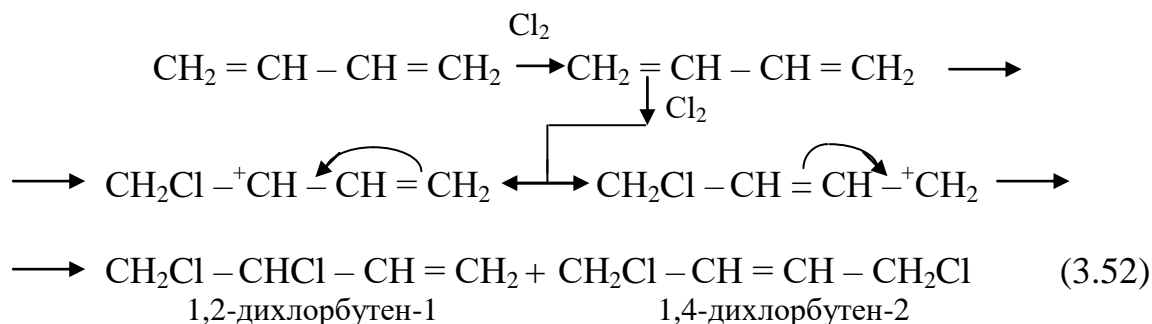
Каталитически возбужденный H_2 присоединяется в 1,2- и 1,4-положения:



Галогены также способны присоединяться в 1,2- и 1,4-положения:

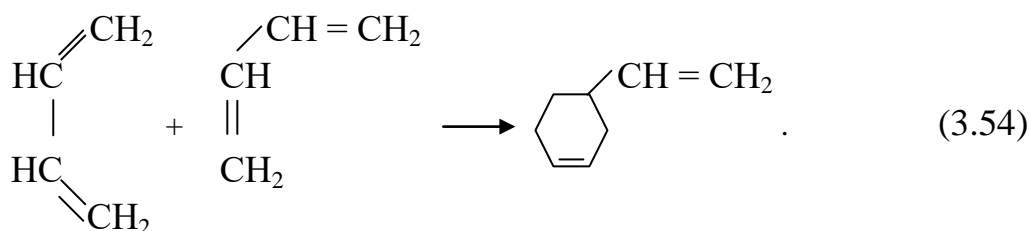
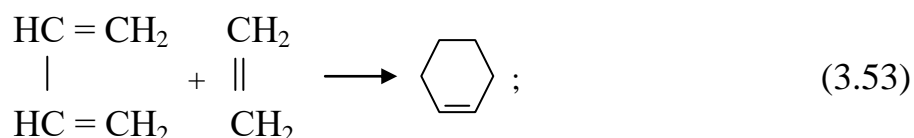


Реакция галогенирования протекает через образование π -комплекса по следующему механизму:

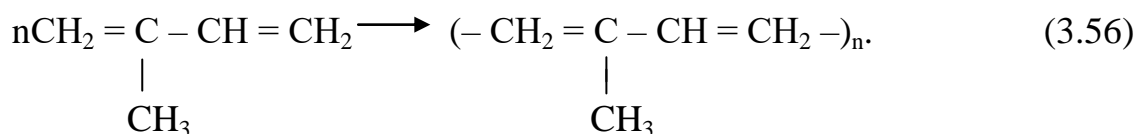
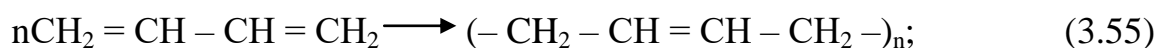


Соотношение изомеров в реакциях (3.50), (3.51) и (3.52) зависит от условий проведения процесса.

Одной из реакций, имеющих практический интерес, является реакция **Дильса – Альдера** (диеновый синтез), за открытие которой авторы были удостоены Нобелевской премии (1950 г.)



Наиболее важной особенностью диенов с сопряженными двойными связями является способность их полимеризоваться в каучукоподобные продукты.



3.4. Алкины

3.4.1. Общие сведения об алкинах. Алкинами или ацетиленовыми называют углеводороды с одной тройной связью. Алкины образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Первым в этом ряду, по имени которого называют и весь ряд, является ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$. По систематической номенклатуре эти соединения называют так же, как и алканы, заменяя окончание *ан* на *ин*.

3.4.2. Изомерия и номенклатура. Структурная изомерия в ряду алкинов начинается с четвертого члена по положению тройной связи и с пятого – также по строению углеродного скелета. По числу изомеров алкины занимают промежуточное положение между алканами и алкенами (табл. 3.3).

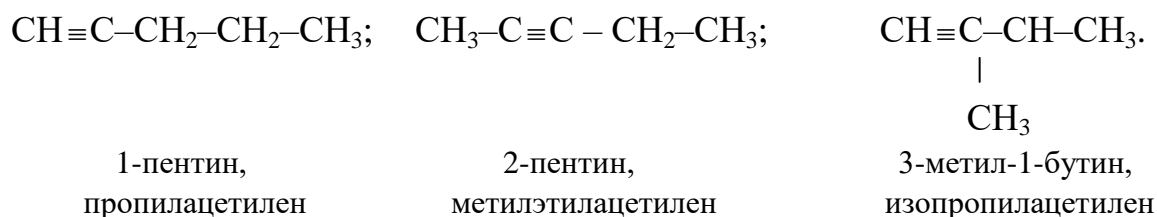
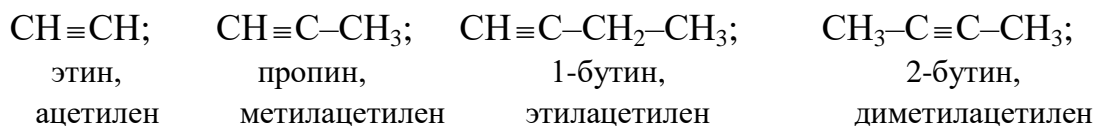
Таблица 3.3

Зависимость количества изомеров алканов, алкенов и алкинов
от числа атомов углерода в молекуле углеводорода

Число атомов углерода	Число структурных изомеров			Число атомов углерода	Число структурных изомеров		
	алканы	алкены	алкины		алканы	алкены	алкины
1	1	-	-	5	3	5	3
2	1	1	1	6	5	13	7
3	1	1	1	7	9	27	14
4	2	3	2	8	18	66	32

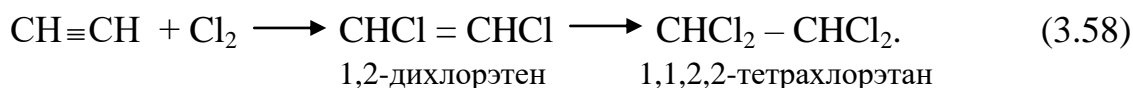
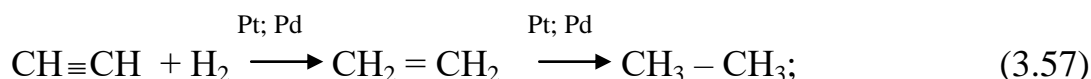
Систематическая номенклатура алкинов предполагает, что выбор главной цепи определяют наличием в ней тройной связи, при этом нумерацию атомов углерода начинают с того конца, ближе к которому располагается тройная связь. Место этой связи показывают цифрой.

Простейшие ацетиленовые углеводороды по рациональной номенклатуре называют как алкилзамещенные ацетилена:

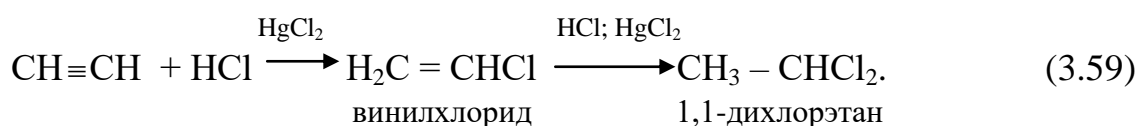


3.4.3. Химические свойства ацетиленовых углеводородов. При характерной для ацетиленовой связи *sp*-гибридизации орбит углеродных атомов электроны оказываются более глубоко втянутыми внутрь молекулы и менее реакционно-способными. При этом большее влияние при соударении с другими молекулами имеют положительно заряженные ядра. Поэтому алкины, несмотря на большую ненасыщенность, менее активны, чем алкены по отношению к

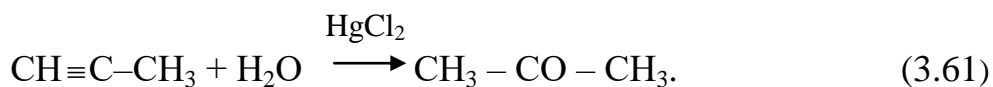
электрофильным реагентам (галогенам), но более склонны к реакциям с нуклеофилами (водой, спиртами, аминами).



Галогеноводороды присоединяются к алкинам напрямую или в присутствии катализаторов (Cu_2Cl_2 ; HgCl_2):

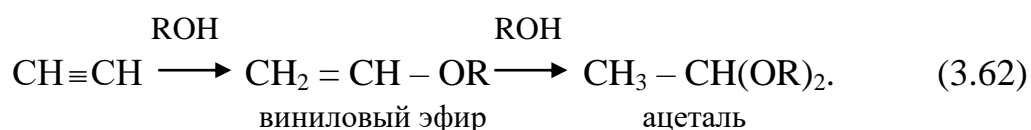


Алкины легко присоединяют воду и кислоты. Присоединение воды ведут либо в присутствии раствора HgSO_4 , либо с использованием сулемы HgCl_2 . Эту реакцию открыл **М. Г. Кучеров**, и с тех пор она носит его имя. При этом из ацетилена получают уксусный альдегид, а из его гомологов – кетоны.



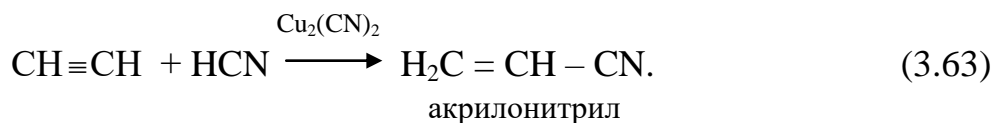
Реакция (3.60) имеет промышленное значение.

Спирты присоединяются к ацетиленовым углеводородам в присутствии алкоголятов ($\text{R} - \text{ONa}$) или борофторводородов по реакции



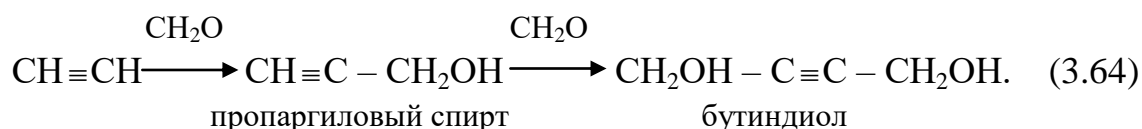
Таким путем получают виниловые эфиры, применяемые в качестве мономеров, а также ацетали.

Промышленное значение имеет реакция ацетилена с синильной кислотой:



Акрилонитрил является очень важным мономером. Кроме того, из акрилонитрила можно получить другие мономеры – эфиры акриловой кислоты (акрилаты), которые также являются мономерами.

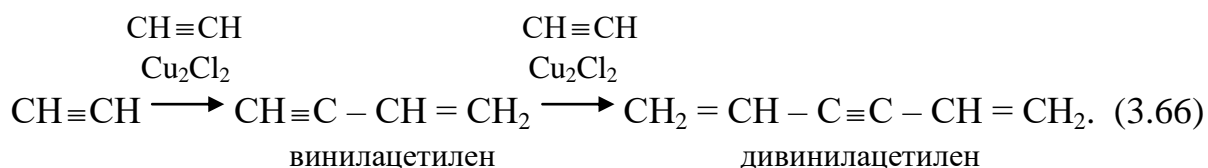
Взаимодействие ацетиленов с муравьиным альдегидом – еще одна реакция, имеющая промышленное значение. Она протекает в присутствии ацетиленида меди ($\text{CuC}\equiv\text{CH}$), стабилизированного соединениями висмута, и позволяет получать такие ценные для органического синтеза соединения, как пропаргиловый спирт и бутиндиол:



Ацетиленовые углеводороды в присутствии активированного угля (реакция **Н. Д. Зелинского**) полимеризуются в ароматические углеводороды:



Если катализатор Cu_2Cl_2 , то происходит линейная полимеризация:



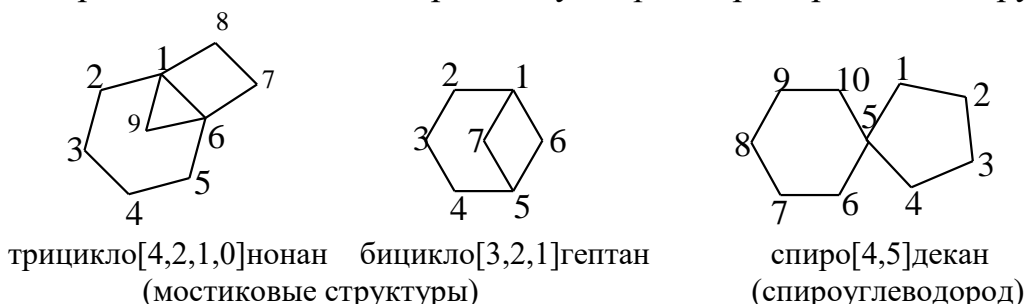
3.5. Циклоалканы

3.5.1. Номенклатура и изомерия. Циклоалканами (циклопарафинами, цикланами) называют насыщенные углеводороды с замкнутой цепью углеродных атомов. Общая эмпирическая формула *моноциклоалканов* C_nH_{2n} . Названия циклоалканов строятся подобно названиям алканов с добавлением приставки «цикло». Скелетные структуры незамещенных моноциклоалканов приведены ниже.



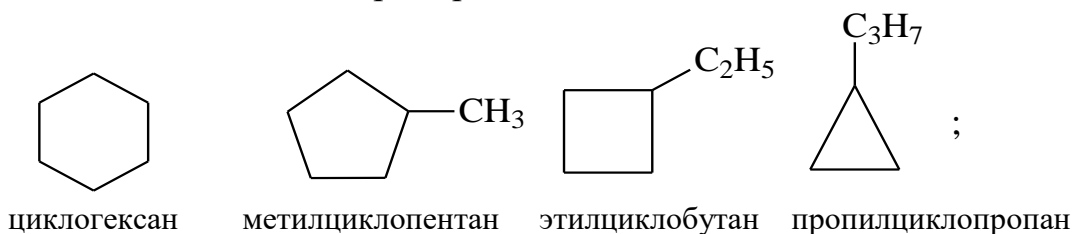
Структуры, состоящие из двух и более циклов, относятся соответственно к *бициклическим* и *полициклическим*. Если два цикла имеют два и более общих атомов углерода, то такие структуры называют *мостиковыми*. В названии таких углеводородов учитываются все атомы углерода, входящие в циклы, и в скобках показывается число атомов углерода, находящихся между общими

атомами углерода. Значительно реже встречаются бициклические углеводороды, имеющие один общий атом углерода. Они называются *спирановыми*. Называя цикланы этого типа, также учитывают все атомы углерода, в скобках указывают число атомов углерода в каждом цикле спирановой структуры, минус один; перед скобками ставят приставку *спиро-*. Примеры таких структур:

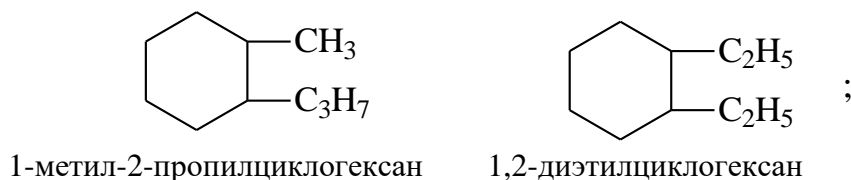


Циклические углеводороды характеризуются некоторыми своеобразными типами изомерии:

1) по величине кольца, например, для C_6H_{12} :



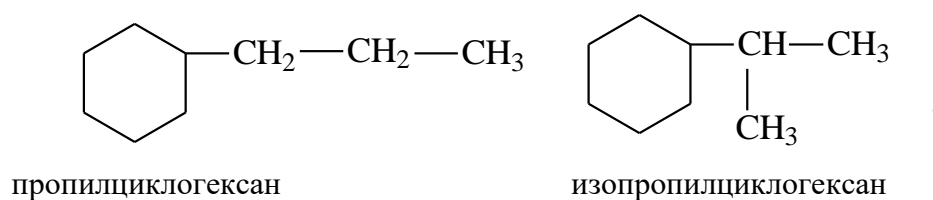
2) по величине заместителей в кольце:



3) по расположению заместителей в кольце:



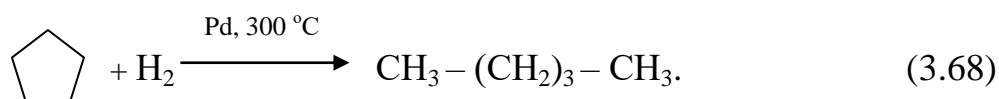
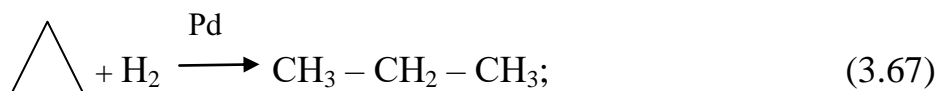
4) по строению заместителей:



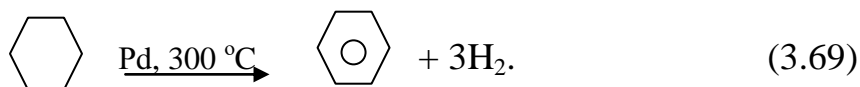
Кроме структурной изомерии, циклоалканам свойственна и разнообразная стереоизомерия (цис-транс-, оптическая, конформационная). Эти виды изомерии здесь рассматриваться не будут.

3.5.2. Химические свойства циклоалканов. Различные циклоалканы отличаются между собой по химической устойчивости цикла. Наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные циклы.

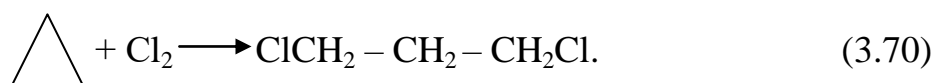
Гидрирование циклоалканов. При каталитическом гидрировании трех-, четырех- и пятичленные циклы разрываются с образованием соответствующих алканов. Наиболее легко эта реакция протекает с циклопропаном и его гомологами, потому что из всех циклических структур циклопропановая наименее термодинамически устойчивая. Пятичленный цикл разрывается только при высокой температуре.



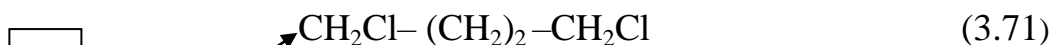
Иначе протекает реакция с шестичленными циклами. С этим же катализатором они, наоборот, дегидрируют с образованием ароматических соединений:



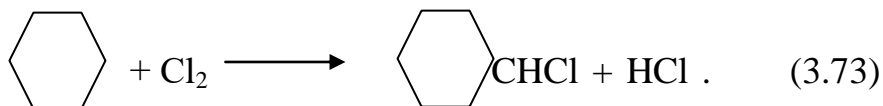
Галогенирование. Реакция галогенирования протекает по-разному в зависимости от величины цикла. При хлорировании циклопропана кольцо разрывается:



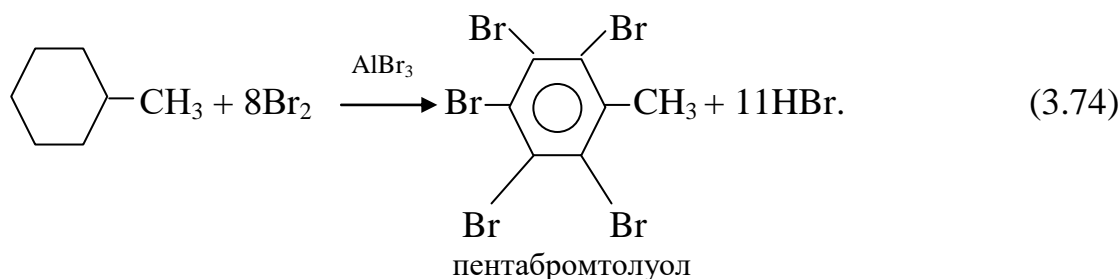
Циклобутан взаимодействует с хлором двояким образом:



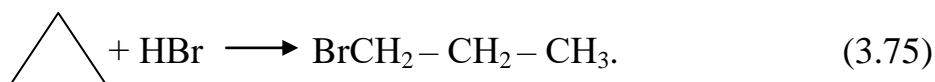
Пяти- и шестичленные циклы вступают только в реакции замещения:



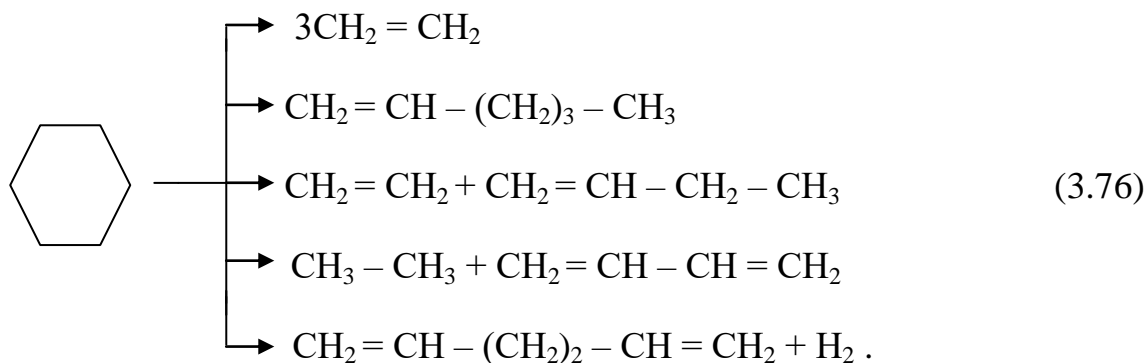
Реакция пербромирования открыта Густавссоном и Коноваловым. Протекает в присутствии AlBr_3 в качестве катализатора. Она является качественной реакцией на циклоалканы, в том числе и гибридных структур.



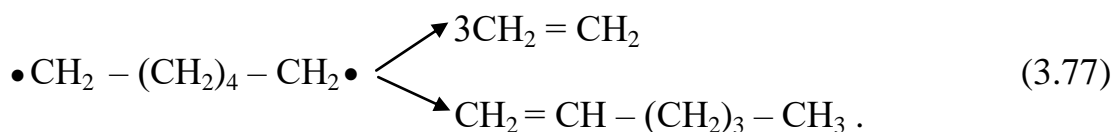
Действие галогеноводородов. С ними реагирует только циклопропан и его гомологи:



3.5.3. Термические реакции. Главными продуктами крекинга циклоалканов являются низшие алканы, алкены, алкадиены и водород. Незамещенные циклоалканы могут распадаться по следующим направлениям:



Первичный распад исходной молекулы происходит с разрывом связи $\text{C}-\text{C}$ и образованием бирадикала циклогексана, который распадается на стабильные молекулы:

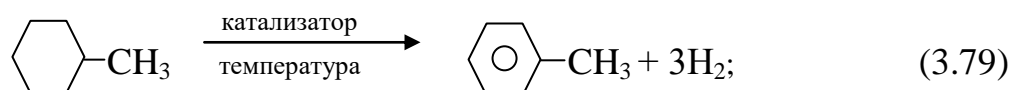
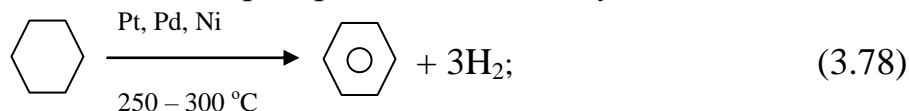


Реакция (3.77) идет по нецепному механизму.

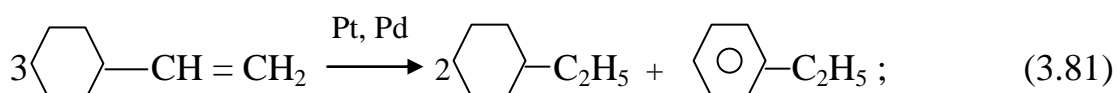
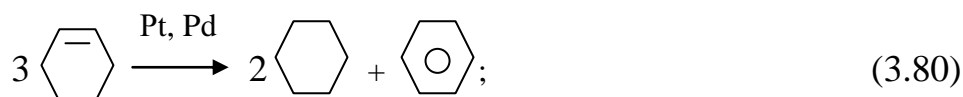
Алкилзамещенные циклоалканы распадаются по радикально-цепному механизму путем разрыва связи $C - C$ в боковой цепи или обрыва радикала $\bullet CH_3$ в случае метилпроизводных циклоалканов. Бициклические циклоалканы также подвергаются дециклизации, крекингу и дегидрированию.

Каталитические превращения циклоалканов:

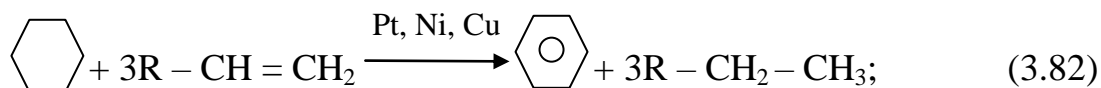
а) в 1911 г. **Н. Д. Зелинский** открыл реакцию, названную его именем:



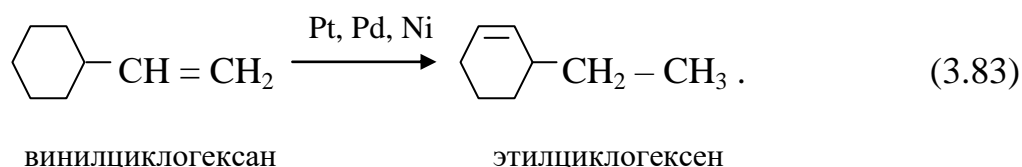
б) каталитическое диспропорционирование:



в) перераспределение водорода между реагентами:

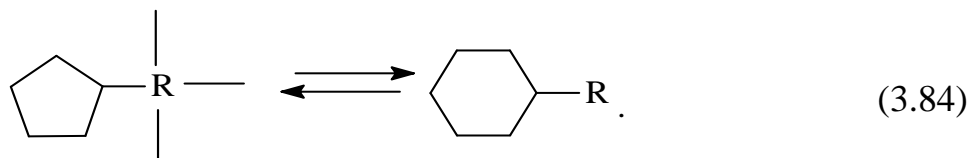


г) внутримолекулярная изомеризация – перераспределение водорода на дегидрирующем катализаторе:



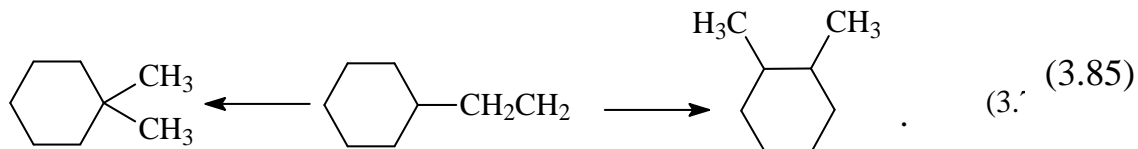
Реакции изомеризации. Пятичленные цикланы могут превращаться в шестичленные в присутствии катализаторов кислотного типа ($AlCl_3$, $AlBr_3$ и др.).

Здесь цикл расширяется за счет включения в него α -углеродного атома:



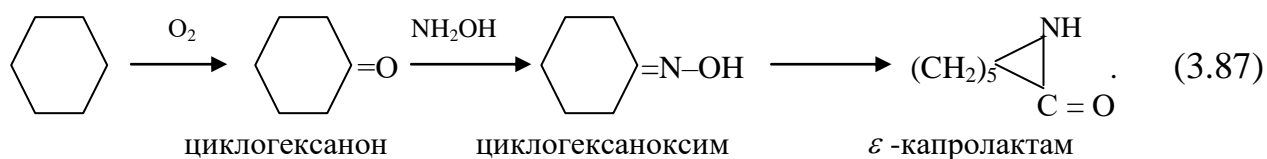
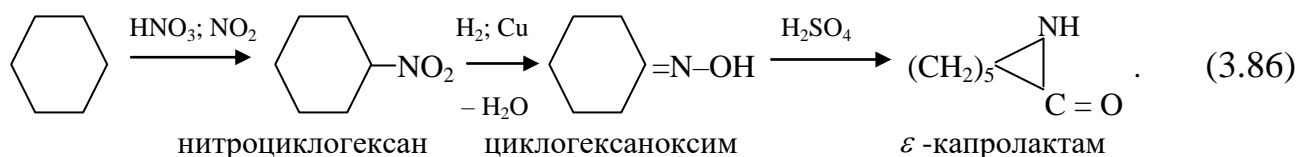
Эта реакция используется для получения ценного сырья – циклогексана. Как видно из уравнения (3.84), реакция может быть обратимой при определенных условиях. Такой тип изомеризации называют *структурной скелетной с изменением цикла*. Существуют и другие виды изомеризации циклоалканов.

Структурная скелетная без изменения цикла:

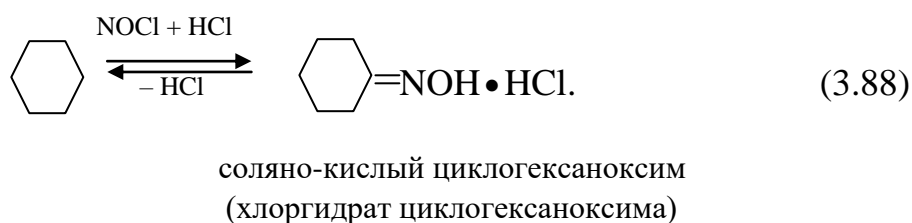


Действие окислителей. Практическое применение имеют реакции для получения капрона и нейлона из циклогексана через капролактam.

Окисление циклогексана проводят 35-процентной азотной кислотой при 120–125 °С и давлении 0,4–0,5 МПа и мольном соотношении кислоты к циклогексану 1,33:1. Нитроциклогексан восстанавливают водородом в циклогексан в среде аммиака на медном катализаторе при 80–130 °С, давлении 17–20 МПа с выходом оксима 85–90 %. Окисление циклогексана кислородом воздуха ведут в жидкой фазе при 120–130 °С, давлении 1,5–2,0 МПа в присутствии нафтената *Со* или стеарата *Мп*. В конечном счете можно одновременно получать адипиновую кислоту и ε -капролактam.

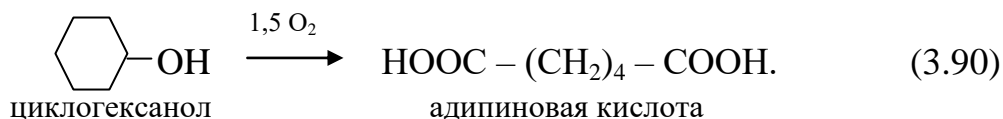
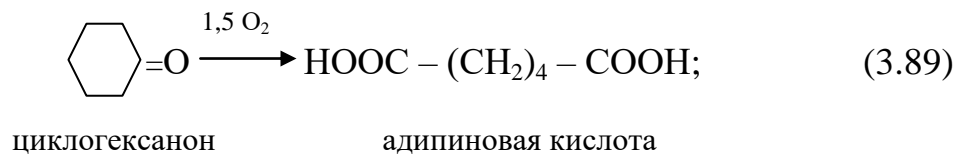


ε -Капролактam можно получить также нитрозированием циклогексана раствором нитрозилхлорида при облучении видимым светом с длиной волны 450–550 мкм и насыщением раствора хлороводородом:



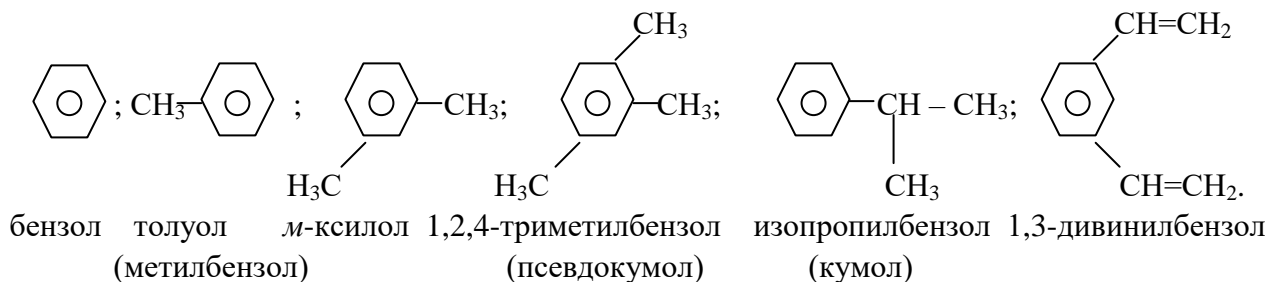
И далее хлоргидрат циклогексаноксима изомеризуют в капролактам.

Адипиновую кислоту получают окислением циклогексанона или циклогексанола:

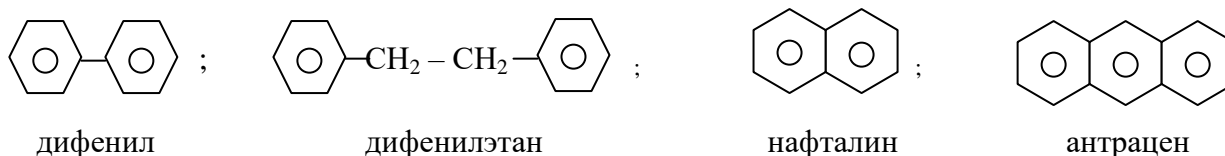


3.6. Аренны

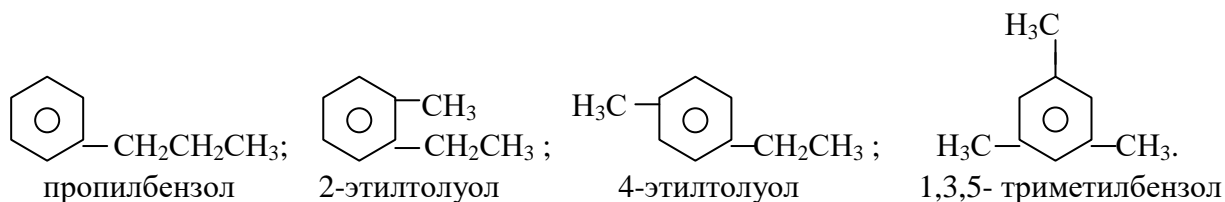
3.6.1. Изомерия и номенклатура. *Арены* или *ароматические углеводороды* – циклические углеводороды, объединенные понятием *ароматичности*, которая обуславливает общие признаки в строении и химических свойствах. В ряду аренов с общей формулой C_nH_{2n-6} первым является *бензол* C_6H_6 . Он обладает 100-процентной ароматичностью. Бензол и его гомологи называют *моноаренами*, т. е. имеющими в своей структуре одно бензольное кольцо. Ниже приведены примеры моноаренов:



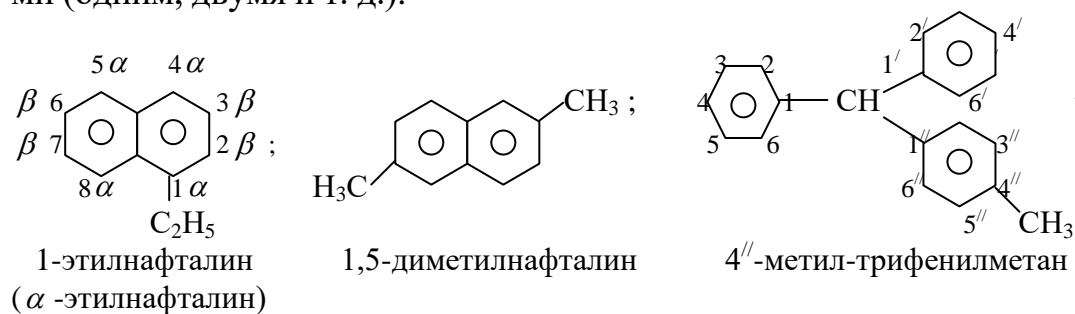
Если в молекуле арена содержится более одного ароматического кольца, то такие соединения называют *полиаренами* или *многоядерными аренами*. У таких аренов бензольные кольца могут быть *конденсированными* (нафталин, фенантрен и т. д.) или *изолированными* (дифенил, дифенилпропан и др.).



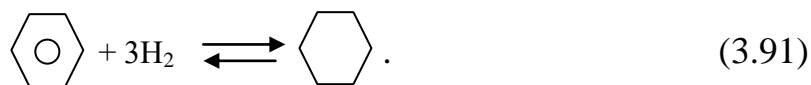
Изомерия моноаренов обусловлена строением углеродного скелета заместителя, например, пропил- и изопропилбензол. У ди- и полизамещенных гомологов бензола есть еще изомерия, основанная на разном положении заместителей в ядре. Ниже представлены примеры изомерных аренов состава C_9H_{12} :



Для монозамещенных нафталина однотипные атомы углерода наряду с цифровой нумерацией могут обозначаться греческими буквами α и β . Для ди- и полизамещенных нафталина применяется только цифровая нумерация и не используются обозначения *орто*-, *мета*-, *пара*-, применяемые в ряду дизамещенных бензолов. В дифениле и других изолированных многоядерных аренах одно кольцо нумеруется цифрами без штрихов, другое (другие) – цифрами со штрихами (одним, двумя и т. д.):



3.6.2. Химические свойства аренов. Арены характеризуются довольно высокой термодинамической устойчивостью, несколько уступающей алканам, но значительно превышающей алкены и циклоалкены. В большей мере это относится к незамещенным аренам и аренам с меньшим количеством колец в молекуле. Особенно затруднены с аренами реакции *присоединения*. Эти реакции не являются характерными для аренов и протекают в жестких условиях при избыточном давлении и в присутствии катализатора (*Ni*, *Pt*, *Pd* и др.):

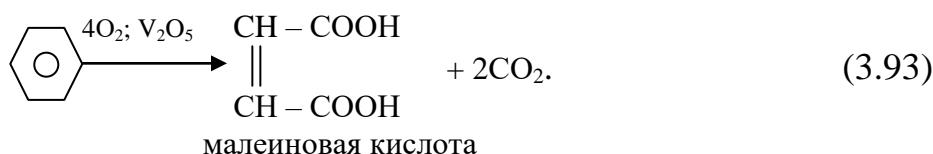


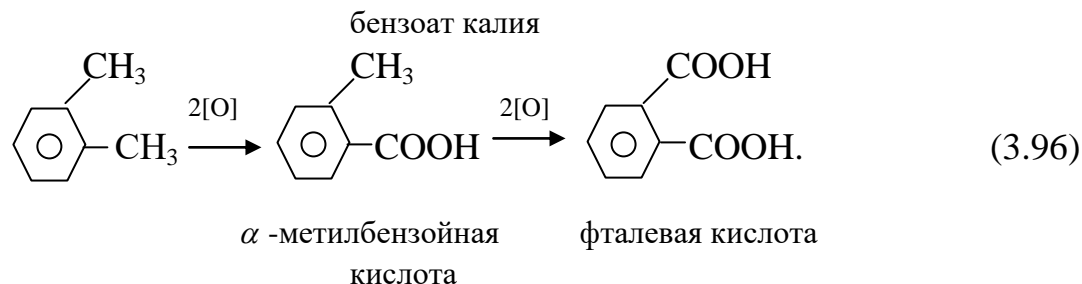
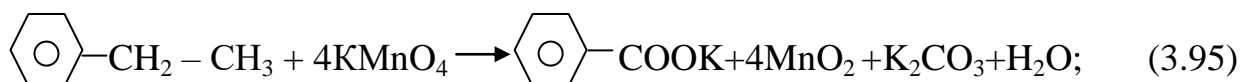
Эта реакция имеет промышленное значение в производстве циклогексана.

Другая реакция присоединения (галогенирование) протекает по свободнорадикальному механизму в жидкой фазе при инициировании (*фото*- и др.):



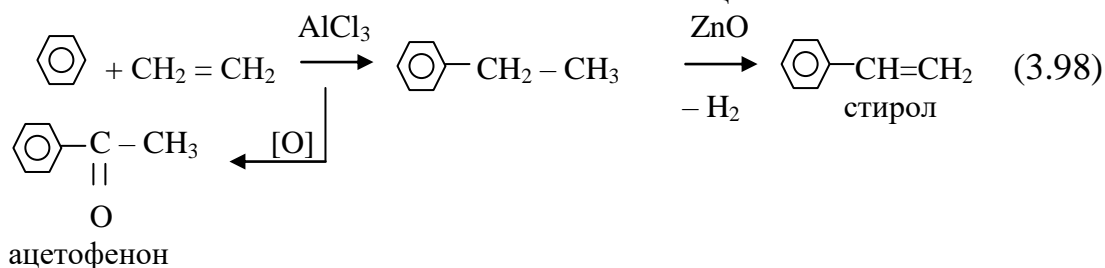
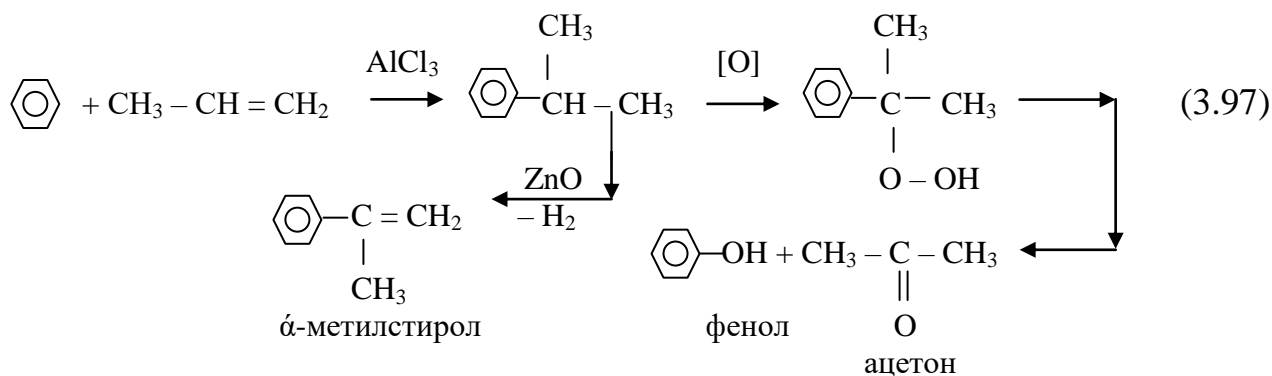
Окисление





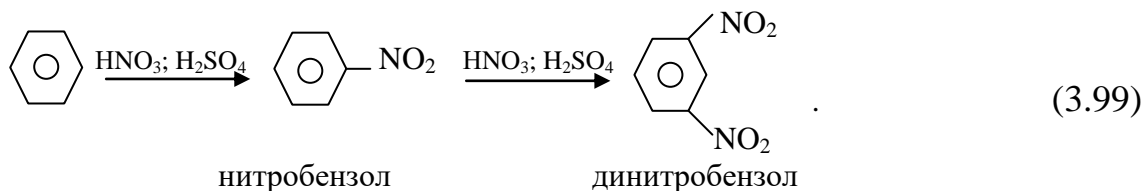
Следующие три типа реакций (алкилирование, нитрование, сульфирование) с аренами относятся к реакциям электрофильного замещения.

Алкилирование. Реакции алкилирования применяют в органическом синтезе. С их помощью получают широкий ассортимент продуктов, таких как стирол и α -метилстирол, изопропилбензол и ацетофенон, фенол и ацетон и т. д.



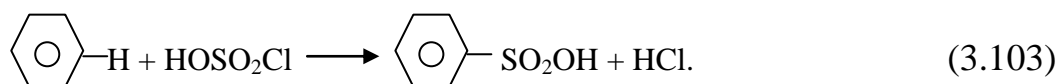
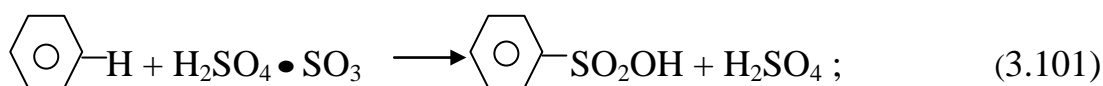
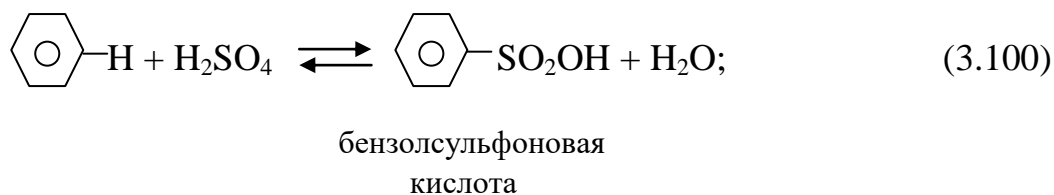
Нитрование. Нитрование бензола проводят с целью получения нитробензола – полупродукта для синтеза красителей, лекарств, парфюмерных изделий и т. д. Из нитробензола получают анилин, бензидин, *m*-нитроаланин, *m*-фенилендиамин, *n*-аминосалициловую кислоту и др. Кроме того, нитробензол является хорошим растворителем многих органических соединений.

Нитрование проводят при 65–70 °С нитрующей смесью, содержащей серную и азотную кислоту (концентрированные), а также воду. Обычно нитрующая смесь имеет состав, % масс.: HNO_3 – 34; H_2SO_4 – 54,5; H_2O – 11,5.



Сульфирование ароматических соединений – очень экзотермичный процесс. Если сульфирующим агентом служит серная кислота, то реакция является обратимой.

Сульфирование ведут концентрированной серной кислотой, олеумом, оксидом серы (III) и хлорсульфоновой кислотой. Оно описывается реакциями:



Контрольные вопросы

1. Объясните номенклатуру и изомерию алканов.
2. Приведите примеры химических реакций алканов.
3. Объясните номенклатуру и изомерию алкенов.
4. Приведите примеры химических реакций алкенов.
5. Объясните номенклатуру и изомерию алкадиенов.
6. Приведите примеры химических реакций алкадиенов.
7. Объясните номенклатуру и изомерию алкинов.
8. Приведите примеры химических реакций алкинов.
9. Объясните номенклатуру и изомерию циклоалканов.
10. Приведите примеры химических реакций циклоалканов.
11. Объясните номенклатуру и изомерию аренов.
12. Приведите примеры химических реакций аренов.

Список рекомендуемой литературы

1. *Мозговой, И.В.* Технология органических веществ: курс лекций / И.В. Мозговой, Г.М. Давидан. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006.
2. *Мозговой, И.В.* Химия и физика нефти и газа: Курс лекций / И.В. Мозговой, Г.М. Давидан, Л.Н. Олейник. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005.
3. Органическая химия: учеб. для вузов: 2-е изд. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина; под ред. Н.А. Тюкавкиной. М.: Дрофа, 2003.
4. *Петров, А.А.* Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Троценко. М.: Высш. шк. 1968.

ТЕМА 4

ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ МОНОМЕРОВ

4.1. Общие сведения

Мономерами называются низкомолекулярные соединения, природные или синтетические, служащие исходными продуктами для синтеза высокомолекулярных веществ (*полимеров*). В качестве мономеров в органическом синтезе широко применяются моноолефины, диены, ацетилен и их производные, полифункциональные и некоторые циклические соединения. Функциональность вещества определяется числом функциональных групп ($-OH$, $-COOH$, $-CHO$, $-C=O$, $-NH_2$, $>NH$, $-SO_3OH$, $-SH$ и др.), содержащихся в одной молекуле.

К образованию высокомолекулярных соединений способны лишь те исходные вещества, которые могут взаимодействовать с двумя другими молекулами (*т.е. вещества, имеющие не менее двух функциональных групп*). Функциональность веществ может определяться также наличием в их молекулах двойных или тройных связей (*бутадиен, изопрен, ацетилен*) или подвижных атомов водорода, как в случае производных бензола. Функциональность соединения зависит также от характера реакции и условий ее проведения, она влияет на структуру молекул и свойства полимеров. Бутадиен-1,3 во многих реакциях является бифункциональным соединением. Примером может служить реакция взаимодействия бутадиена с бромистым водородом:



Производство мономеров занимает важное место в общей схеме получения полимеров. Около половины всех капиталовложений, затрачиваемых на производство полимеров, приходится на получение мономеров. Комплекс це-

хов по производству мономеров, являясь первой частью общей схемы производства полимера, входит обычно в состав заводов по производству синтетического каучука или других полимеров, но может существовать и самостоятельно, поставляя на сторону товарный продукт.

К числу важнейших мономеров относятся:

- *бутадиен (синтез бутадиеновых каучуков);*
- *изобутилен (синтез изопрена, полиизобутилена и бутилкаучука);*
- *этилен (синтез этанола для бутадиена, этилбензола, этиленпропиленового каучука, полиэтилена);*
- *изопрен (синтез изопренового каучука);*
- *пропилен (синтез альфаметилстирола, этилен-пропиленового каучука, акрилонитрила);*
- *хлоропрен (синтез наирита и хлорнаирита, хлоропренового каучука).*

Мономеры, применяющиеся в производстве синтетического каучука и других полимеров, принято разделять на основные и дополнительные.

Основными называются мономеры, *образующие главную цепь молекулы полимера*. Примеры: бутадиен; изобутилен; изопрен; хлоропрен.

Дополнительными называются мономеры, *входящие в полимер при совместной полимеризации в меньшем количестве (до 30 %)*. Наиболее употребительными сомономерами в процессах совместной полимеризации являются виниловые соединения (*стирол, альфаметилстирол, акрилонитрил и др.*) Применение этих соединений в качестве дополнительных мономеров дает возможность предотвратить образование поперечных связей в полимерах и направить полимеризацию в сторону преимущественного образования линейных полимеров, обладающих повышенной прочностью и другими ценными техническими свойствами. Постоянство качества, высокая чистота мономеров и химикатов, используемых в синтезе полимеров, являются неперенными условиями получения высококачественных синтетических каучуков и других полимеров.

При современном уровне развития науки и техники известно значительное число реакций, приводящих к получению тех или иных мономеров. Однако техническое значение и перспективы для реализации в промышленности имеют лишь те, которые удовлетворяют следующим основным требованиям:

- *сырье для синтеза мономера должно быть дешевым и доступным;*
- *технология получения мономера должна быть не сложной;*
- *синтезированный мономер должен быть высокой степени чистоты;*
- *процесс производства мономера должен быть экономически эффективным (т. е. проходить с достаточно хорошими выходами, небольшими удельными расходами материалов и энергетических средств).*

Технология производства на стадии синтеза мономеров оказывает большое влияние на технические и экономические показатели производства полимеров. Это относится как к капиталовложениям, так и к эксплуатационным за-

тратам. В производстве полимеров синтез мономеров – наиболее капиталоемкая часть производства (например, на создание мощности по производству мономера приходится около 70 % от общих капиталовложений в строительстве завода СК). Доля эксплуатационных затрат на производство мономеров также высока, поскольку именно эта стадия характеризуется большим расходом сырья, энергетических средств и вспомогательных материалов. В себестоимости большинства синтетических каучуков на долю основного мономера приходится до 60–70 % производственных затрат. Себестоимость мономеров, в свою очередь, зависит от стоимости исходных материалов, применявшихся в синтезе.

В производстве мономеров расходы на сырье и вспомогательные материалы представляют наибольшую часть от производственных расходов, поэтому снижение себестоимости исходных материалов (сырья для мономеров) является основным путем к снижению производственных расходов и, следовательно, увеличению производства полимеров.

Синтез мономера, являясь первой стадией синтеза полимеров, может осуществляться либо на заводе полимеров, образуя единую технологическую цепь производства, либо на другом предприятии. В связи с огромными масштабами развития промышленного производства полимеров особенно важным является выбор методов производства мономеров, наиболее эффективных по технико-экономическим показателям. Наиболее дешевым сырьем производства мономеров для синтеза полимеров являются жидкие углеводороды. При пиролизе жидкого углеводородного сырья можно подбором соответствующего режима получить изобутилен, бутадиев, пропилен, этилен и бензин.

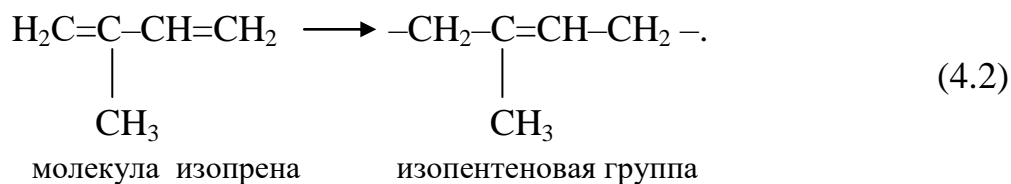
Комплексное производство указанных продуктов, по сравнению с раздельным, более экономично; экономия по капитальным затратам ориентировочно составляет 20 %, по эксплуатационным – 40 %.

4.2. Химическая природа мономеров

Химическая природа мономеров характеризуется их непредельностью (ненасыщенностью). Мономеры, применяемые для синтеза каучука, полистирола, полиэтилена и других полимеров, имеют как сопряженные системы двойных связей (например, бутадиев-1,3 (дивинил) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$, хлоропрен $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$), так и другие группы связей (стирол $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$, изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$).

Для того чтобы молекула мономера при полимеризации могла войти в качестве промежуточного звена в молекулу полимера, она должна (после соответствующей химической перестройки) приобрести две свободные валентности: $\text{A}=\text{A} \rightarrow -\text{A}-\text{A}-$. Следовательно, непременным условием способности таких мономеров к реакции взаимного присоединения без выделения каких-либо других веществ (полимеризация) является их непредельность.

Примером изменения, которое претерпевает молекула мономера под влиянием различных активирующих воздействий перед взаимным присоединением, может служить преобразование молекулы изопрена:



Ненасыщенный характер мономеров обуславливает их неустойчивость при хранении, а также склонность к более быстрому превращению в полимерные продукты при воздействии различных факторов (*катализаторов, света, тепла, радиационных излучений и др.*). При этом поведение различных молекул зависит от внешних условий и от их химической природы.

Способность мономеров к полимеризации зависит от расположения двойных связей, характера и числа заместителей. Общие закономерности о связи строения непредельных соединений с их способностью к полимеризации были впервые установлены **С. В. Лебедевым**. С развитием полимерной науки эти закономерности непрерывно уточняются.

4.3. Методы получения мономеров

Мономеры для промышленного производства должны быть по возможности дешевы, а методы их получения доступными и не сложными. Необходимым условием для проведения тонких каталитических процессов получения полимеров является высокая чистота мономеров.

Наиболее важным мономером для производства синтетических каучуков и одним из наиболее многотоннажных продуктов промышленности органического синтеза является 1,3-бутадиен (*дивинил*), доля которого в объеме производства мономеров для синтетического каучука составляет около 80 %.

Известно много способов получения бутадиена, но промышленное значение имеют лишь некоторые из них: а) из *н-бутана и н-бутиленов*; б) из *этилового спирта*; в) из *ацетилен*; г) из *газов процесса пиролиза углеводородов*.

Впервые бутадиен был получен из этилового спирта в СССР (с 1932 г.), из ацетилен – в Германии (с 1937 г.), из *н-бутана и н-бутиленов* – в США (с 1942 г.). В настоящее время в России применяют и планируют к осуществлению следующие промышленные методы производства мономеров для синтеза каучуков общего назначения.

Для производства бутадиена:

а) *каталитическое дегидрирование н-бутана* в "кипящем" слое пылевидного катализатора, содержащегося в широкой фракции углеводородов нефте-

стабилизационных установок и газобензиновых заводов. н-Бутан выделяют из этой фракции на газофракционирующих установках, имеющих в составе газобензиновых и нефтеперерабатывающих заводов и химических комбинатов;

б) *дегидрирование отработанной бутановой фракции* алкилирования;

в) *дегидрирование бутан-бутиленовой фракции*, получаемой на газобензиновых и нефтеперерабатывающих заводах при разделении жирных крекинг-газов с установок вторичной переработки нефти;

г) *выделение дистилляцией с третьим компонентом или хемосорбцией* из бутилен-бутадиеновой фракции, получаемой при пиролизе бензинов и рафинатов, каталитическом крекинге вакуумных дистиллятов, а также сжиженных газов C_3 и C_4 в производстве низших олефинов (*этилен, пропилен*) на заводах синтетического этилового спирта и на химических комбинатах.

Для производства изопрена:

а) *двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида* с использованием для получения изобутилена изобутана, содержащегося в широких фракциях углеводородов нефтестабилизационных установок газобензиновых и нефтеперерабатывающих заводов, заводов СК, химических комбинатов (ХК), а для получения формальдегида – метилового спирта;

б) *каталитическое дегидрирование изопентана*, получаемого изомеризацией пентанов, содержащихся в широкой фракции углеводородов НСУ, ГБЗ, в прямогонной фракции НК–62 °С, в прямогонных конденсатах с атмосферно-вакуумной трубчатки (АВТ), в головных фракциях стабилизации бензинов прямой перегонки НПЗ;

в) *каталитическое дегидрирование изоамиленов (пентан-амиленовой фракции)*, содержащихся в бензинах термического и каталитического крекинга нефтеперерабатывающих заводов.

Для производства изобутилена:

а) *каталитическое дегидрирование изобутана* в "кипящем" слое пылевидного катализатора, содержащегося в широкой фракции углеводородов, выделяемой на заводах СК, НПЗ и ГБЗ, а также ХК;

б) *выделение из бутилен-бутадиеновой фракции*, получаемой при пиролизе бензинов и сжиженных газов в производстве этилена;

в) *выделение из свежей бутан-бутиленовой фракции* НПЗ;

г) *дегидратация изобутилового спирта*.

Для производства стирола и альфаметилстирола – *каталитическое дегидрирование* этилбензола и изопропилбензола.

Для производства хлоропрена – гидрохлорирование моновинилацетата.

Основное значение (около 80 %) в производстве главных мономеров для синтеза каучука на отечественных заводах будет иметь переработка углеводородов C_4 , C_5 , содержащихся в попутных газах добычи нефти. Перспективным является получение этих углеводородов, наряду с основными продуктами пиролиза (этиленом и пропиленом), полученных из газов комплексного пиролиза легких бензинов.

Чтобы подготовиться к рассмотрению специальных вопросов технологии органического синтеза, вспомним о некоторых элементах органической химии.

Контрольные вопросы

1. Какие химические соединения называются мономерами? Приведите примеры и дайте краткую характеристику.
2. Какие мономеры относятся к числу важнейших мономеров, почему? Какие ещё бывают мономеры? Приведите примеры.
3. Каким требованиям должны удовлетворять химические реакции, имеющие техническое значение и перспективы для реализации в промышленности?
4. Какое влияние оказывает технология производства на стадии синтеза мономеров на технические и экономические показатели производства полимеров и почему?
5. Расскажите о химической природе мономеров.
6. Что изучает наука *Органическая химия*? Почему так распространены в природе органические соединения?
7. Назовите три характерные особенности углерода. Что вы знаете о классификации органических соединений?
8. Расскажите о предельных и непредельных углеводородах.

Список рекомендуемой литературы

1. Бардик, Доналд Л. Нефтехимия: пер. с англ. / Доналд Л. Бардик, Уильям Л. Лефлер. М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2001.
2. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии: в 2-х томах: пер. с англ. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. М.: Мир, 2002.
3. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. М.: Высш. школа, 2003.

ТЕМА 5

ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

5.1. Химическое производство как система

Современное предприятие представляет собой сложный технологический комплекс. Научно обоснованная его разработка, проектирование и эксплуатация с целью достижения высокой эффективности производства невозможны без системного подхода. Актуальность системного подхода возрастает при создании технологии безотходных производств. Для этого производство должно рассматриваться как сложная система. На уровне нефтехимического предприятия, состоящего из нескольких производств, это функциональная система. Производства же – это функциональные подразделения или подсистемы. К подсистемам можно отнести любой технологический узел системы, обладающий целостностью. При этом система рассматривается как совокупность узлов, каждый из которых соответствует некоторому типовому химико-технологическому процессу (ХТП), представляющему простой элемент системы. Все элементы связаны между собой технологическими потоками или коммуникациями. Способ соединения элементов в большой степени определяет качество продуктов и затраты на их получение.

К простым элементам относятся такие химико-технологические объекты, которые нельзя расчленить, они обладают определёнными свойствами.

К сложным химико-технологическим объектам относятся такие, которые могут быть расчленены на более простые.

При этом под химико-технологической системой (ХТС) понимается совокупность всех процессов и средств для их проведения с целью получения продукта заданного качества и в требуемом количестве.

Особенностью химико-технологических процессов (ХТП) является их сложность, большое число параметров, многочисленность связей между ними, взаимное влияние параметров друг на друга внутри ХТС и взаимодействие ХТС с внешней средой. Совокупность этих процессов выступает как единое целое. Изменение характеристик любой составляющей ХТС обязательно отражается на характере поведения всех составляющих системы.

Эффективное функционирование нефтехимического производства предполагает решение ряда задач на разных стадиях. Сложность этих задач и взаимное влияние составляющих выдвигает необходимость системного подхода при их решении. При системном подходе любое химическое или нефтехимическое производство рассматривается как объект, взаимодействующий с внешней средой и обладающий сложным внутренним строением, большим количеством

взаимно связанных составных частей и элементов, и поэтому действующий как единое целое.

В подобной системе различают *элемент* – самостоятельную и условно неделимую единицу, и *подсистему* – группу элементов, обладающую определённой целостностью и целенаправленностью. Для химической технологии, изучающей химическое (*нефтехимическое*) производство как ХТС, особое значение имеют не внутренние структура и свойства элементов (аппаратов), а те качества, которые определяют их взаимодействие с другими элементами ХТС или влияют на свойства системы в целом.

Химико-технологическим системам присущи некоторые общие признаки. К ним относятся:

- общая цель функционирования (*выпуск химической продукции*);
- многочисленность элементов и связей между ними;
- большое число параметров, характеризующих работу системы;
- сложность и взаимосвязанность работы системы (*изменение режима в одном из элементов влияет на работу всего производства*);
- высокая степень автоматизации управления процессом производства;
- потоки регистрирующей и управляющей информации между элементами системы.

Химическое производство как ХТС представляет достаточно сложную иерархическую структуру, включающую несколько уровней (*снизу вверх*):

- типовые химико-технологические процессы;
- технологические участки, установки, цехи;
- производства, заводы;
- объединения, комплексы, подотрасли, отрасли и т. д.

5.2. Организация химико-технологического процесса

Организация любого ХТП включает в себя следующие стадии:

- разработку структурной схемы по выбранной технологии;
- разработку принципиальной технологической схемы по стадиям процесса;
- разработку рабочей технологической схемы;
- выбор оптимальных технологических параметров и установление технологического режима процесса;
- подбор типов и конструкции аппаратов;
- выбор конструкционных материалов для аппаратуры с учётом среды;
- установление контролируемых параметров на всех стадиях процесса.

Структурная схема выражает связь между основными химическими, физическими и механическими операциями ХТП, представленными в условном изображении. Условным изображением стадии ХТП может быть четырёхуголь-

ник с соответствующей надписью внутри. Материальные потоки подаваемых на данную стадию и отводимых веществ изображаются векторами.

Структурная схема позволяет в первом приближении оценить целесообразность и экономичность выбранного химико-технологического процесса.

Технологической схемой называется совокупность всех стадий процесса, материально выраженных в аппаратах, машинах и коммуникациях – материальных потоках и представленных в условных обозначениях. Условные обозначения систематизированы. Общепринятой является система единой конструкторской документации (ЕСКД). В приложениях этой системы даны условные обозначения оборудования для соответствующих областей техники, в том числе и для нефтепереработки и нефтехимии. В промышленной практике также широко используют традиционные условные обозначения нефтехимического оборудования, отличающиеся от обозначений ЕСКД. Это обычно рисунки, упрощённо представляющие внешний вид и реже – внутреннее устройство (для нетиповых аппаратов) аппаратов и машин. Таким образом, технологическая схема представляет последовательное изображение или описание типовых процессов и аппаратов, составляющих ХТП. Ее разрабатывают на основе соответствующей структурной схемы.

Рабочая технологическая схема отличается от принципиальной технологической схемы большей детализацией. На ней указывается всё оборудование (рабочее и резервное), запорная арматура, энергетические потоки и информационные связи, средства контроля и автоматизации и предохранительные приспособления.

Параметры ХТП выбирают так, чтобы обеспечить максимально высокую экономическую эффективность производства в целом.

Во многих случаях различные параметры процесса влияют на конечный результат его противоположным образом. Поэтому значения параметров ХТП должны быть выбраны с учётом этого, т. е. быть оптимальными, обеспечивающими требуемое качество и минимальную себестоимость продукта.

Каждый типовой процесс осуществляют в соответствующем оборудовании, параметры работы которого подбирают с учётом требуемых значений технологического режима и агрессивности среды. Кроме того, должны быть учтены все нормативные ограничения и минимум затрат при эксплуатации.

Сложность химического производства как многофакторной и многоуровневой системы требует применения разнообразных систем управления отдельными процессами, агрегатами, технологическими узлами, производствами и предприятиями в целом. В настоящее время широко используются автоматизированные системы управления.

В зависимости от уровня иерархии систем химической технологии различают следующие уровни управления:

- 1) систему автоматического регулирования отдельными процессами химико-технологического процесса (САР ХТП);
- 2) автоматизированную систему управления технологическими процессами (АСУ ТП);
- 3) автоматизированную систему оперативного управления химическим предприятием (АСУП);
- 4) автоматизированную систему управления отраслью химической промышленности (ОАСУ).

5.3. Эксплуатация химико-технологической системы

Разработка и создание химико-технологического процесса предусматривает определённые условия его функционирования. В реальности при эксплуатации всегда возникают отклонения от проектных условий. Возмущения вносят изменения количества и качества сырья, параметров и количества энергии, изменения погодных условий, постепенный износ аппаратуры, а также человеческий фактор и многое другое.

Поведение ХТС в условиях реального производства управляется обслуживающим персоналом с учётом эксплуатационных свойств системы:

- чувствительности;
- управляемости;
- надёжности;
- устойчивости.

Чувствительность – свойство системы изменять характеристики её функционирования при изменении условий и параметров технологического режима элементов. В химических производствах изменение температуры, давления, активности катализатора и других факторов существенно влияет на технологические параметры процессов, протекающих в элементах системы, нарушает нормальное функционирование и ведет к изменению показателей эффективности.

Управляемость – свойство системы достигать желаемой цели управления (получить заданный состав продукта, производительность, качество товарного продукта и т. д.) при ограниченных возможностях управления, которыми располагает данная система в реальных условиях эксплуатации. Система будет управляема, если имеется возможность при допустимых изменениях условий процесса сохранить его показатели в заданных пределах.

Надёжность – это свойство ХТС выполнять требуемые функции, сохраняя во времени и в заданных пределах значения установленных эксплуатационных показателей (производительность, качество продукции, расход материальных и энергетических ресурсов, требований по безвредности обслуживания и

безопасности для окружающей среды и др.). Прекращение выполнения требуемых функций связано с отказами (выходом из строя или существенным ухудшением функционирования) каких-то элементов ХТС. В соответствии с общей теорией надёжности технических систем отказ вероятен в любом элементе ХТС. Отсюда – чем меньше элементов, тем выше надёжность.

Устойчивость ХТС обусловлена наличием обратных связей в сложных химико-технологических системах. Она зависит от тех или иных действий управляющей системы. Если это человек, то устойчивость определяется в том числе и его квалификацией, отношением, способностью правильно сопоставлять причину и следствие. Необходимая надёжность сложных и опасных химико-технологических процессов может быть обеспечена средствами автоматизированного управления (АУ).

Управление химическим производством состоит из следующих этапов:

- подготовка к пуску и пуск;
- нормальная эксплуатация;
- плановая остановка элемента или системы в целом;
- остановка или включение в схему резервного оборудования;
- аварийная остановка.

Наиболее продолжительным является этап *нормальной эксплуатации*. В свою очередь, его можно условно разделить на некоторые операции и действия, обеспечивающие эффективную работу производства. Эти действия осуществляются на протяжении непрерывной работы обслуживающим персоналом различного уровня. Чем продолжительнее период непрерывной работы в заданном режиме, тем выше эффективность производства. Поэтому первой задачей является обеспечение устойчивой работы всех составляющих ХТС.

В каждом ХТП используют сырьё определённого качества в определённом количестве. Осуществляют его переработку в конкретных условиях, которые количественно характеризуются *технологическими показателями*. Количественные значения этих показателей обычно определяют в заданном интервале, в котором обеспечивается желаемый результат производственной деятельности. Эффективность ХТП определяется значениями технико-экономических показателей (ТЭП), среди которых следует выделить:

- 1) расходный коэффициент по сырью;
- 2) расходный коэффициент по энергии;
- 3) выход готового продукта;
- 4) степень превращения сырья;
- 5) селективность процесса;
- 6) производительность;
- 7) интенсивность работы аппарата;
- 8) качество продукции;
- 9) производительность труда;
- 10) себестоимость продукции.

Расходный коэффициент (РК) – это количество сырья или энергии каждого вида, затрачиваемое на производство единицы массы или объёма готовой продукции. По сырью РК выражается в т/т, $\text{нм}^3/\text{т}$, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$; по энергии соответственно в $\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$, $\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$.

Выход готового продукта определяется как отношение массы полученного продукта к массе сырья, затраченного на его производство. Для одностадийного процесса, протекающего по схеме $A \rightarrow B$, выход равен

$$\eta_B = \frac{m_B}{m_A}. \quad (5.1)$$

Если в основе процесса лежит химическая реакция, описываемая конкретным уравнением, то для многостадийного процесса по схеме $A \rightarrow B \rightarrow D$ суммарный выход равен произведению выходов на каждой стадии:

$$\eta_\Sigma = \eta_A \cdot \eta_B \cdot \eta_D \dots \eta_n. \quad (5.2)$$

Если в основе процесса лежит химическая реакция, описываемая конкретным уравнением, то для необратимых реакций выход определяется как отношение массы, полученной на практике к массе, теоретически возможной по стехиометрическому уравнению:

$$\eta = \frac{m_{B(\text{пр})}}{m_{B(\text{теор})}}. \quad (5.3)$$

Выход для обратимой реакции определяется как отношение практически полученной массы продукта к максимально возможной массе его, которая может быть получена в данных условиях производства.

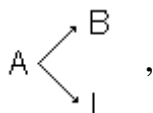
Степень превращения (конверсия) сырья – это отношение массы сырья, вступившего в химическую реакцию за время τ , к его исходной массе (m_{a_0}).

$$X_a = \frac{m_{a_0} - m_{a_\tau}}{m_{a_0}}, \quad (5.4)$$

где m_{a_τ} – количество сырья, не вступившего в реакцию превращения за время τ .

Выход продукта и степень превращения сырья выражают в долях единицы или процентах.

Селективность – отношение массы целевого продукта к общей массе продуктов, полученных в данном процессе, или к массе превращённого сырья за время τ . Селективность характеризует преобладание одного из направлений процесса, если превращение приводит к образованию нескольких конечных продуктов. Так, если процесс протекает по схеме



где B – целевой продукт, то селективность по продукту B

$$\sigma_B = \frac{m_B}{m_B + m_D} \quad \text{или} \quad \sigma_B = \frac{m_B}{m_{a0} + m_{a\tau}}. \quad (5.5)$$

Выход продукта, степень превращения сырья и селективность характеризуют глубину протекания ХТП, его полноту и направленность в сторону образования целевого продукта.

Производительность – количество произведённого целевого продукта или переработанного для его получения сырья в единицу времени:

$$\Pi = \frac{m}{\tau}, \quad (5.6)$$

где m – количество продукта, произведённого за время τ .

Производительность может быть отнесена к отдельному аппарату, технологической линии, цеху, предприятию в целом. Максимально возможная в данных условиях производства производительность называется *мощностью*. Производительность и мощность выражаются в кг/ч, т/ч, нм³/сутки, т/год и т. д. в зависимости от масштабов производства.

Интенсивностью аппарата (машины, реактора) называется его производительность, отнесённая к единице величины, характеризующей размеры рабочей части аппарата – его реакционного объёма V или площади сечения S :

$$И = \frac{\Pi}{V} \quad \text{или} \quad И = \frac{\Pi}{S}. \quad (5.7)$$

Интенсивность – это критерий эффективности работы аппарата. Она позволяет сравнивать по эффективности аппараты различной мощности. Выражается интенсивность соответственно в кг/(м³·ч) и кг/(м²·ч).

Качеством продукции называется совокупность технических, эксплуатационных, экономических и других свойств, обуславливающих её пригодность для удовлетворения личных или производственных потребностей в соответствии с её назначением. Качество продукции измеряется системой показателей, охватывающих различные области использования продукции: надёжностью, назначением, долговечностью, эргономичностью, технологичностью, чистотой и др.

Эти показатели задаются Государственными стандартами и техническими условиями на продукцию. Применительно к нефтехимической продукции их задачами является, помимо установления требований к качеству продукции, определение методов её производства, обеспечение единства методов и средств контроля качества.

Материальный баланс производства – выражение закона сохранения массы применительно к химико-технологическому процессу: *масса веществ*,

поступивших на технологическую операцию (приход), равна массе веществ, полученных в этой операции (расход), что записывают в виде уравнения

$$m_1 + m_2 + m_3 = m_4 + m_5 + m_6 + m_7 + m_8. \quad (5.8)$$

Материальный баланс составляют на единицу массы целевого продукта или на отдельный аппарат (реактор) и выражают в массовых единицах (кг; т) или массовых долях (μ). Для периодических процессов материальный баланс составляют на одну операцию, для непрерывных процессов – на единицу времени. Результаты расчёта материального баланса оформляют в таблицу. Материальный баланс ХТП составляют для предварительной оценки эффективности процесса и получения исходных данных для технологического расчёта оборудования, расходных коэффициентов и параметров технологического режима.

Энергетический баланс – это материальное выражение закона сохранения энергии, согласно которому в замкнутой системе сумма энергий всех видов постоянна. Частным и наиболее распространённым в химическом производстве видом энергетического баланса является тепловой баланс: *приход тепла в данной технологической операции равен расходу тепла в ней*, что записывается в форме уравнения теплового баланса

$$\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}}. \quad (5.9)$$

Статьями прихода и расхода в тепловом балансе являются тепловые эффекты реакций, фазовых переходов, теплосодержание веществ, участвующих в процессе, теплота, подводимая в аппарат извне и выводимая из аппарата, тепловые потери в данной технологической операции. Тепловые вклады в баланс рассчитываются по известным формулам.

Тепловой баланс составляют по результатам материального баланса на единицу производимого продукта или на цикл работы аппарата. Данные теплового баланса используют для расчёта расхода теплоносителя и хладагента, поверхности теплообмена и подбора оптимального теплового режима процесса.

ТЭП используют для текущей оценки состояния производства, его планирования и обновления технической базы.

Задачей инженерно-технического персонала и рабочих данного производства является систематический контроль фактических значений показателей технологического режима, сравнение их с оптимальными значениями, выявление отклонений и поиск причины этих отклонений. В соответствии с предполагаемой причиной производят корректировку условий протекания ХТП с целью достижения оптимальных значений параметров технологического режима. Осуществляют это с помощью систем управления производством.

Правильность показаний средств контроля, корректировки условий протекания ХТП периодически проверяют дополнительными средствами контроля (лабораторный контроль) и расчётами значений ТЭП по фактическим результатам производственной деятельности в определённый период.

Квалифицированная инженерная эксплуатация производства предполагает периодический анализ ТЭП с целью установления причин систематических отклонений некоторых из них от заданных значений. Такие причины могут носить организационный или технологический характер. Вопросами организации занимается специальная наука, называемая организацией управления. Ухудшение ТЭП, т. е. снижение эффективности ХТП, становится следствием каких-то систематических отклонений технологических параметров от их оптимальных значений. Эти технологические параметры являются принадлежностью конкретных участков ХТП. Данные участки принято называть «узкими» местами ХТП. Каждый инженер-технолог, работающий на производстве, должен знать все «узкие» места обслуживаемого ХТП или его части. Этим в том числе определяется уровень квалификации соответствующего инженера.

Знание «узких» мест ХТП необходимо для планирования и осуществления модернизации производства.

Контрольные вопросы

1. Что такое химико-технологическая система (ХТС)?
2. Какие общие признаки присущи химико-технологическим системам?
3. Расскажите об иерархической структуре ХТС.
4. На основе чего разрабатывается технологическая схема ХТП?
5. Какие стадии включает в себя организация любого химико-технологического процесса?
6. С учётом каких эксплуатационных свойств системы осуществляет обслуживающий персонал управление поведением ХТС в условиях реального производства?
7. Перечислите основные технико-экономические показатели (ТЭП) химического производства и дайте им определение.
8. Чем отличается интенсивность аппарата от его производительности?
9. Что такое материальный баланс ХТП?
10. Что определяется на основе теплового баланса аппаратуры?
11. В чём значение энергосберегающих технологий для химического производства?

Список рекомендуемой литературы

1. Соколов, Р.С. Химическая технология: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений: в 2 т. / Р.С. Соколов. М.: Гуманит. изд. Центр ВЛАДОС, 2000.
2. Бесков, В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. М.: Химия, 1999.
3. Давидан, Г.М. Общая химическая технология: курс лекций / Г.М. Давидан. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2003.

ТЕМА 6

ПРОИЗВОДСТВО 1,3-БУТАДИЕНА

1,3-Бутадиен (дивинил) является важнейшим мономером. Это место в органическом синтезе он заслужил благодаря своим специфическим свойствам.

1,3-Бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – бесцветный газ с характерным запахом.

Основные физические свойства

– Температура кипения, °С	минус 5
– Температура плавления, °С	минус 108,9
– Плотность жидкости, $d_{4(жидк.)}^{-6}$, кг/м ³	650
– Растворимость при 15 °С на 100 г растворителя, г:	
в воде.....	0,13
в этаноле	15,0
в керосине	23,1

Диеновые углеводороды, к которым относится и 1,3-бутадиен, имеют сопряжённые кратные связи, которые обладают повышенной по сравнению с моноолефинами активностью в реакциях присоединения вообще, а в реакциях полимеризации в особенности. 1,3-Бутадиен является одним из важнейших мономеров для производства синтетических каучуков. Кроме промышленности синтетических каучуков и латексов, бутадиен находит применение в производстве пластмасс и в органическом синтезе. Склонность бутадиена к полимеризации создаёт определённые технологические трудности при его получении, хранении и транспортировке. Для сдерживания самопроизвольной полимеризации дивинила широко используются специальные вещества – ингибиторы.

В настоящее время в промышленных масштабах бутадиен получают различными способами, каждый из которых имеет как преимущества, так и недостатки. Предпочтение во многом определяется не только техническими характеристиками, но и экономическими показателями – суммой затрат на производство единицы продукции, т. е. себестоимостью.

В связи с углублённой переработкой нефти (*каталитический крекинг, пиролиз*) возрастает производство фракций C_4 , содержащих бутадиен.

В нефтехимической промышленности бутадиен выделяют из углеводородных смесей различного состава. В технике эти смеси носят общее название: бутилен-дивинильная фракция (БДФ), фракция углеводородов C_4 , иногда – пиролизная фракция. Во всех случаях содержание бутадиена в смеси различно и может находиться в широких пределах в зависимости от способа получения (до 55 % вес.). Разделение углеводородов C_4 , в частности выделение бутадиена в чистом виде, является непростой технологической задачей. Трудности обуслов-

лены главным образом близостью температур кипения углеводородов C_4 (например, разница температур кипения бутадиена, *n*-бутилена и изобутилена составляет всего лишь 1,7 и 2,3 °C), а также образованием различных азеотропов (например, *n*-бутана и бутадиена). Вследствие этого достигаемая на практике при применении обычных методов фракционирования степень чистоты бутадиена недостаточна для использования его в качестве мономера. Для разделения углеводородов данной группы используются специальные методы: азеотропная дистилляция, экстрактивная ректификация и хемосорбция.

Рассмотрим два метода выделения бутадиена на основе производств Омского завода СК: экстрактивную ректификацию и хемосорбцию.

6.1. Экстрактивная ректификация

6.1.1. Описание технологического процесса. Выделение бутадиена из БДФ и его очистку осуществляют экстрактивной ректификацией с использованием третьего компонента, в качестве которого используют водный раствор ацетонитрила (95 % масс.). Технологическое оборудование позволяет осуществить выделение и очистку дивинила из БДФ усреднённого состава (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Количество и состав фракции углеводородов C_4

Углеводороды	Выход, кг/ч	% масс.
Углеводороды C_3	180	0,3
<i>n</i> -Бутан и <i>i</i> -бутан	6 420	10,7
<i>i</i> -Бутилен	16 740	27,9
<i>n</i> -Бутилены	16 680	27,8
Бутадиен-1,3	19 320	32,2
Ацетилен	80	0,1
Метилацетилен (пропин)	280	0,5
Винилацетилен	120	0,2
Углеводороды C_5	180	0,3
ИТОГО	60 000	100,0

Экстрактивная ректификация основана на изменении коэффициента относительной летучести $\alpha = \frac{P_A}{P_B}$. Если значение этого коэффициента невелико, то такую смесь можно разделить под вакуумом. Чаше экономически целесообразно использовать метод, основанный на введении в разделяемую смесь дополнительного компонента избирательного действия – растворителя компонентов ис-

ходной смеси. Селективность действия растворителя заключается в избирательной способности растворять один из двух компонентов исходной смеси. Присутствие третьего разделяющего компонента приводит к снижению сил притяжения нерастворимого компонента в растворе к остальным частицам и в итоге – к увеличению его относительной летучести в системе. В табл. 6.2 приведён перечень ненасыщенных углеводородов, находящихся в неочищенном бутадиене-1,3, направляемом на экстракцию.

Таблица 6.2

Ненасыщенные соединения в неочищенном бутадиене

Углеводороды	Химическая формула	Температура кипения, °С
Пропилен	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	– 47,6
Аллен (пропадиен)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	– 34,2
Метилацетилен	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	– 23,2
Изобутилен	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	– 6,9
1-Бутилен	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	– 6,3
1,3-Бутадиен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	– 4,6
Транс-2-бутилен	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	0,9
Цис-2-бутилен	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	3,7
Винилацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	5,0
Этилацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	8,6
1,2-Бутадиен (метилаллен)	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_3$	10,2
Изопропилэтилен	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	19,5
1,4-Пентадиен (дивинилметан)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	26,1
Диметилацетилен	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	17,1

При экстрактивной ректификации третьим компонентом является сравнительно нелетучее вещество, которое не попадает в отгоняемый продукт. Третий компонент в разной степени растворяет компоненты разделяемой смеси; этим и определяется относительная летучесть компонентов разделяемой смеси. Экстрактивная ректификация экономичнее азеотропной ввиду отсутствия необходимости испарять добавку. Однако подбор добавки для экстрактивной ректификации труднее, чем для азеотропной дистилляции, хотя физико-химические основы процессов одни и те же. Во всех существующих процессах азеотропной дистилляции применяют добавки, дающие азеотроп с минимумом температуры кипения. В этих процессах при смешении жидкостей происходит уменьшение количества водородных связей, что даёт положительное отклонение от закона **Рауля** и приводит к образованию азеотропа с минимумом температуры кипе-

ния. То же происходит при введении в разделяемую смесь третьего компонента при экстрактивной ректификации, но разность температур кипения разделяемой смеси и добавки столь велика, что даже значительные отклонения от закона **Рауля** не приводят к образованию азеотропа ни с одним из разделяемых компонентов и добавкой. Подбор добавки для экстрактивной ректификации затрудняется ещё и тем, что избирательность добавки значительно меньше, чем при азеотропной дистилляции, так как отклонение от закона **Рауля** меньше.

Практическое применение находят такие добавки:

- раствор ацетона в воде;
- раствор фурфурола в воде;
- раствор ацетонитрила в воде.

Относительные летучести углеводородов C_4 в растворе фурфурола, а также предельные растворимости бутанов и бутилена-1 приведены в табл. 6.3.

Как видно из табл. 6.3, добавка фурфурола резко меняет относительные летучести углеводородов C_4 . Летучесть насыщенных углеводородов повышается значительно по сравнению с ненасыщенными. Относительная летучесть углеводородов (по отношению к бутадиену) связана непосредственно с растворимостью их в фурфуроле, а растворимость зависит от химической структуры данного углеводорода. Хуже всего растворяются бутаны, лучше бутилены, а бутадиен полностью смешивается с водным фурфуролом при температурах выше комнатной. Выбор растворителя в значительной степени также зависит от экономических показателей, от условий поставки и т.п. Раствор ацетонитрила мало отличается от раствора фурфурола, но более доступен. Этот фактор стал определяющим при выборе растворителя в рассматриваемом нами процессе.

Таблица 6.3

Относительные летучести углеводородов C_4 в растворе фурфурола

Углеводород	Температура кипения, °C	Относительная летучесть чистых углеводородов при 41 °C и 0,45 МПа	Растворимость в водном растворе (4% воды) фурфурола при 54 °C, % масс.	Отн. летучесть углеводорода в растворе фурфурола при 54 °C и 0,45 МПа
Изобутан	– 11,7	1,209	8,0	2,6
н-Бутан	– 0,5	0,871	9,6	2,020
1-Бутилен	– 6,3	1,046	28,4	1,718
Изобутилен	– 6,9	1,070	-	1,666
транс-2-Бутилен	0,9	0,843	-	1,190
цис-2-Бутилен	3,7	0,776	-	1,065
Бутадиен	– 4,5	1,000	Растворяется неограниченно	1,000

6.1.2. Стадии процесса. Данный процесс выделения дивинила из фракции углеводородов C_4 состоит из следующих основных стадий:

- выделение бутадиена из фракции углеводородов C_4 методом экстрактивной ректификации;
- очистка бутадиена-сырца от ацетиленовых соединений методом экстрактивной ректификации;
- десорбция бутадиена-сырца и десорбция ацетиленовых соединений;
- очистка бутадиена-сырца от метилацетилена и тяжелых углеводородов;
- парофазная отмывка ацетонитрила из БИФ;
- парофазная отмывка ацетонитрила из фракции ацетиленовых соединений (в случае переработки фракции пиролиза);
- регенерация ацетонитрила от диенов и полимеров экстракцией в присутствии углеводородного растворителя (кубовая жидкость колонны К-56 ректификации бутадиена от тяжелокипящих углеводородов);
- концентрирование ацетонитрила из промывных вод.

Процесс представлен структурной схемой (рис. 6.1).

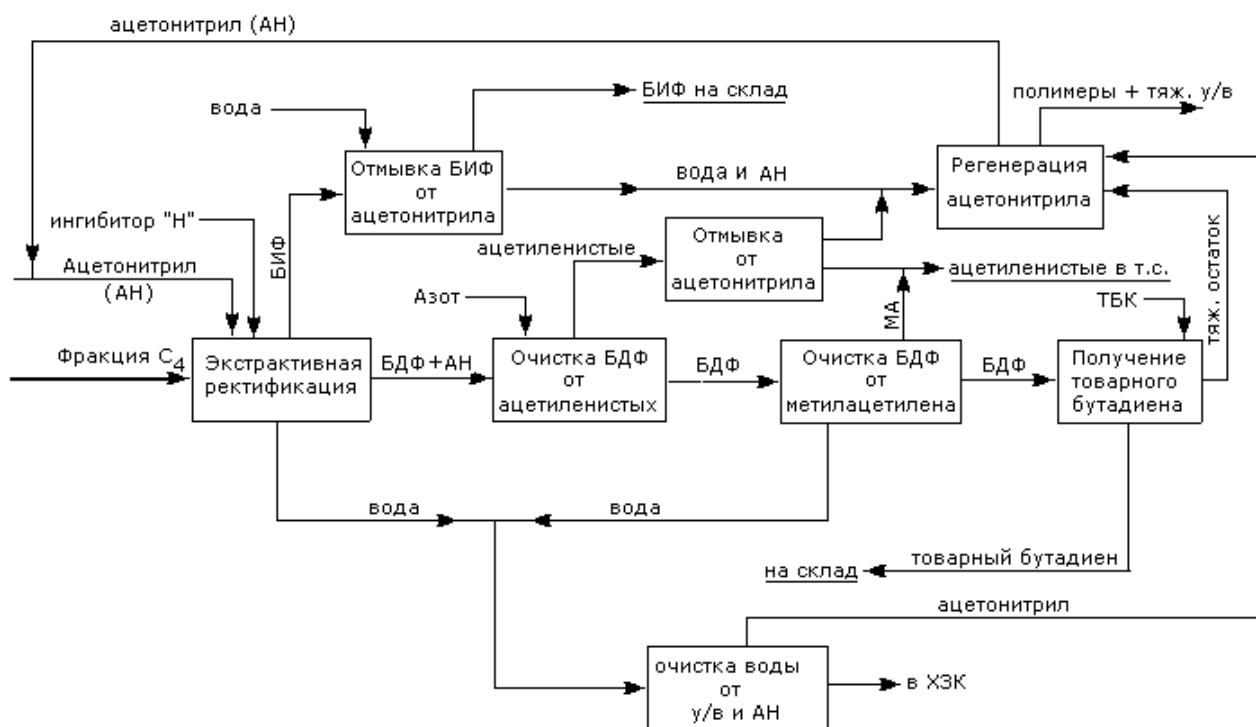


Рис. 6.1. Структурная схема процесса выделения бутадиена методом экстрактивной ректификации

6.1.3. Описание производственного процесса. Сырьё – бутилен-бутадиеновую фракцию – подают со склада в жидком виде на стадию экстрактивной ректификации, где экстрагентом (ацетонитрилом) выделяют бутадиен и ацетиленовые углеводороды. Непоглощённые углеводороды бутилен-изобутиленовой фракции со следами ацетонитрила отводят на стадию отмывки ацетонитрила, а затем передают на склад. Бутадиен подают на стадию очистки от ацетиленистых углеводородов и затем на стадию очистки от метилацетилена. Очищенный бутадиен с тяжёлыми углеводородами подают на стадию получения товарного бутадиена, откуда направляют на склад. Тяжёлые и ацетиленовые углеводороды проходят стадию отмывки от ацетонитрила, затем тяжёлые направляют на склад, а ацетиленовые – в топливную сеть. Растворённый в воде ацетонитрил регенерируют и возвращают в начало процесса.

6.1.4. Описание технологической схемы процесса (рис. 6.2). Исходную фракцию углеводородов C_4 со склада подают в испаритель Т-2 через сепаратор Е-1. Испарение осуществляют за счет тепла циркулирующего ацетонитрила (АН), поступающего в межтрубное пространство Т-2 при температуре 79 °С и давлении 0,45 МПа. АН охлаждают от 79 °С до 58 °С, а сырьё в парообразном состоянии поступает в нижнюю часть колонны К-7 с температурой 42 °С.

Выделение бутилен-изобутиленовой фракции (узел колонн К-7/8).

Технологический режим

Давление верха (К-7), МПа.....	0,40
Давление куба (К-8), МПа	0,52
Температура верха (К-7), °С	36,0
Температура куба К-8, °С	90,0
Температура растворителя, °С	38
Концентрация углеводородов на контрольной тарелке, % масс.	30
Флегмовое число.....	3
Число тарелок в К-7 и К-8, шт.	по 67

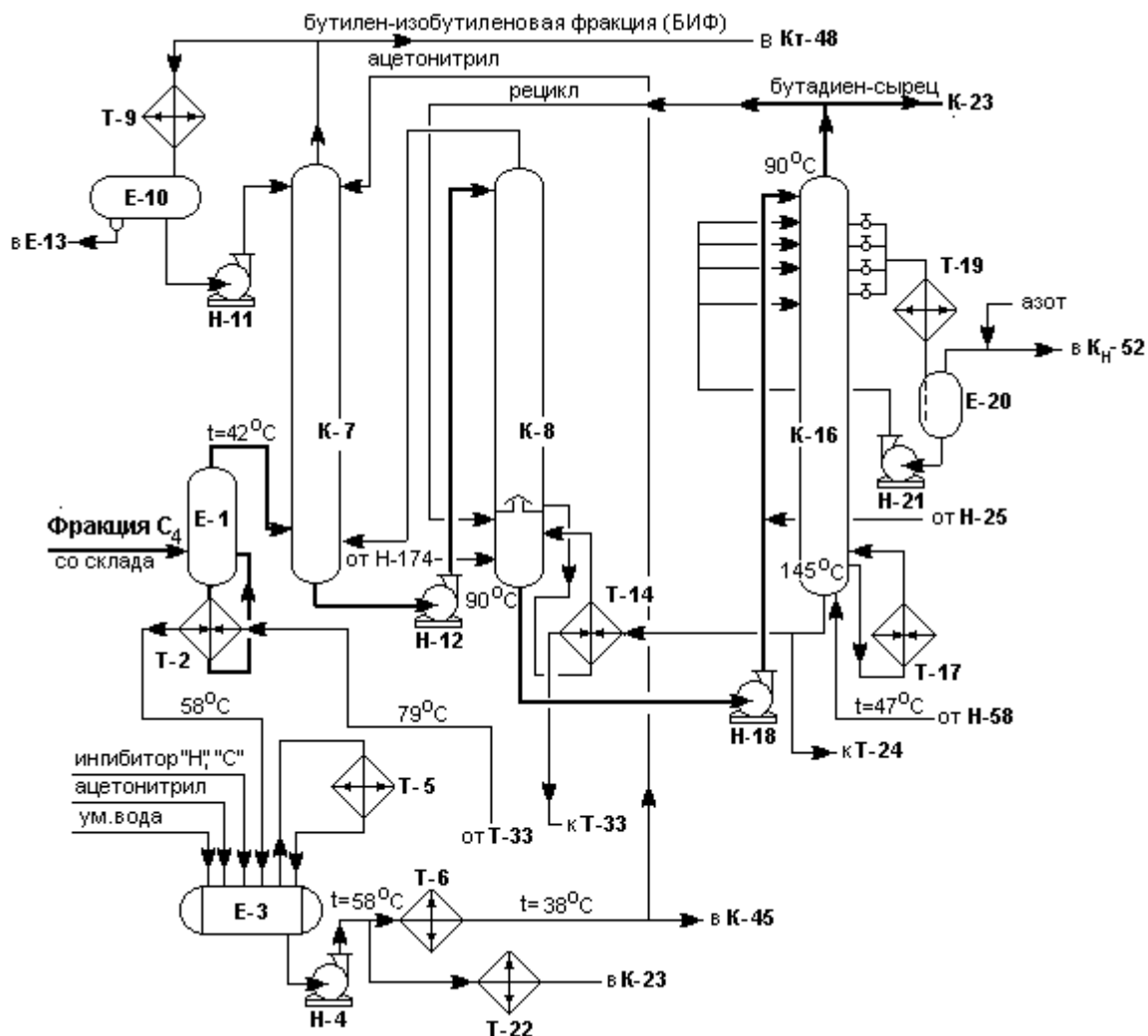


Рис. 6.2. Принципиальная схема узла абсорбции-десорбции

Растворитель (95-процентный раствор АН в воде) подают насосом Н-4 из емкости Е-3 наверх колонны К-7 через водяной теплообменник Т-6, где его охлаждают до температуры 38 °С. Насыщенный углеводородами АН из куба колонны К-7 насосом Н-12 подают наверх колонны К-8 (на 67 тарелку). Пары бутилен-изобутиленовой фракции после разделения в колонне К-7 вместе с парами АН и воды поступают в водяной дефлегматор Т-9, где конденсируется часть углеводородов, необходимая для образования флегмы.

Балансовый избыток БИФ отводят в парообразном состоянии с верха колонны и направляют для отмывки от ацетонитрила в колонну К-48, после которой БИФ конденсируют и отправляют на товарный склад насосом Н-51.

В верхней части К-7 установлены 10 колпачковых тарелок для уменьшения уноса растворителя (АН) из колонны с бутилен-изобутиленовой фракцией. Сконденсированные углеводороды, АН и воду собирают во флегмовой ёмкости Е-10, где происходит отстой воды от углеводородов и ацетонитрила (АН). Из емкости Е-10 углеводороды (БИФ) вместе с АН насосом Н-11 возвращают в колонну К-7 в качестве флегмы. Нижний водный слой из емкости Е-10 сливают в

емкость Е-13, а из нее насосом Н-15 подают в колонну К-54 для концентрирования ацетонитрила. Обогрев колонны К-8 осуществляют через выносной подогреватель Т-14, в межтрубное пространство которого подают горячий десорбированный ацетонитрил с температурой 145 °С, где он охлаждается до 87 °С. Из куба колонны К-8 ацетонитрил, насыщенный углеводородами (бутадиен, ацетиленовые и тяжёлые углеводороды), подают насосом Н-18 на верхнюю тарелку колонны К-16. Материальный баланс колонн 7/8 приведен в табл. 6.4.

Таблица 6.4

№ п/п	Наименование	Дистиллят (БИФ)		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Углеводороды C ₃	180	0,45	-	-
2	<i>n</i> -Бутан и <i>i</i> -бутан	6 420	16,04	-	-
3	<i>i</i> -Бутилен	16 740	41,83	-	-
4	<i>n</i> -Бутилены	16 540	41,33	140	0,7
5	Бутадиен-1,3	140	0,35	19180	96,0
6	Ацетилен	-	-	80	0,4
7	Метилацетилен (пропин)	-	-	280	1,4
8	Винилацетилен	-	-	120	0,6
9	Углеводороды C ₅	-	-	180	0,9
ИТОГО		40 020	100,0	19 980	100,0

Десорбция углеводородов и выделение ацетиленовых соединений (узел колонны К-16).

Технологический режим

Давление верха, МПа 0,53
 Давление куба, МПа 0,59
 Температура верха, °С 90
 Температура куба, °С 145
 Температура на тарелке отбора алкинов, °С 130
 Число тарелок, шт. 67

Обогрев колонны К-16 осуществляют с помощью кипятильника Т-17, в который подают пар с давлением 0,7 МПа и температурой 174 °С. Из верхней части колонны К-16 выводят бутадиен-сырец, частично возвращаемый в куб К-8 в качестве рецикла. Другая часть бутадиена-сырца поступает в нижнюю часть колонны К-23. Алкины выводят из системы в виде бокового отбора де-

сорбера К-16 (с тарелок 40, 44, 48, 54) в газовой фазе в смеси с ацетонитрилом, бутадиеном и углеводородами C_5 . Ввиду значительного уноса ацетонитрила с фракцией алкинов, данную смесь подают в водяной холодильник Т-19, где конденсируют большую часть ацетонитрила.

Для создания безопасной концентрации ацетиленовых углеводородов во фракции, отбираемой после конденсатора Т-19, газовую смесь разбавляют азотом. Присутствие инертного газа также позволяет провести конденсацию так, чтобы вывести почти все алкины, поступающие с исходной фракцией, и при этом сконденсировать большую часть ацетонитрила.

По нормам безопасности концентрация ацетиленовых соединений во всех узлах технологической схемы не должна превышать 30 % мол., а при сбросе в топливную сеть – 15 % мол. Поэтому предусмотрено двухступенчатое разбавление инертами фракции ацетиленовых соединений:

– первая ступень – разбавление азотом с давлением 1,3 МПа перед конденсатором Т-19 до концентрации алкинов около 20 % мол.;

– вторая ступень (перед выводом из цеха) – за счет природного газа.

После конденсатора Т-19 газовую смесь (вместе с азотом) направляют в колонну К-52 для извлечения из неё ацетонитрила. Сконденсированные в конденсаторе Т-19 углеводороды (в основном ацетонитрил) собирают в емкости Е-20, а оттуда насосом Н-21 подают в колонну К-16 в виде флегмы на одну из тарелок: 40; 44; 48 или 54. Десорбированный ацетонитрил из куба колонны К-16 с температурой 145 °С направляют: одним потоком на обогрев колонны К-7/8₂, для чего его подают в межтрубное пространство Т-14, где охлаждают до 87 °С; вторым потоком – на обогрев колонны очистки бутадиена К-23.

В табл. 6.5 приведен материальный баланс колонны К-16.

Таблица 6.5

№ п/п	Наименование	Дистиллят		Боковой погон	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	н-Бутилены	140	0,7	-	-
2	Бутадиен-1,3	19180	96,7	-	-
3	Ацетилен	-	-	80	57,1
4	Метилацетилен	220	1,1	60	42,9
5	Винилацетилен	120	0,6	-	-
6	Углеводороды C_5	180	0,9	-	-
ИТОГО		19840	100,0	140	100,0

Очистка бутадиена-сырца от алкинов (узел колонны К-23).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,41
Давление куба, МПа	0,47
Температура верха, °С	38
Температура куба, °С	90
Флегмовое число	1,5
Температура АН, °С	40
Число тарелок, шт.	77
Число тарелок над вводом сырья в колонну, шт.	67

АН подают насосом Н-4 из емкости Е-3 через теплообменник Т-22 на 57 тарелку колонны К-23 с температурой 40 °С. С верха колонны К-23 пары бутадиена, АН и воды поступают в трубное пространство дефлегматора Т-26, где конденсируются водой. Конденсат сливают во флегмовую ёмкость Е-27, где происходит отстой воды от бутадиена и АН. Бутадиен-сырец (БДФ) насосом Н-28 возвращают в колонну К-23 в качестве флегмы, а остальную часть по балансу отводят в колонну К-29. Водный слой из емкости Е-27 сливают в ёмкость Е-13. Растворитель (АН), насыщенный углеводородами, из куба колонны К-23 насосом Н-25 подают в верхнюю часть десорбционной колонны К-16 (совместно с ацетонитрилом, подаваемым насосом Н-18 из куба К-8).

В кубе колонны концентрируется бутадиен, который склонен к термической полимеризации. Для снижения температуры куба колонны К-23 в неё подают из колонны К-16 в виде рецикла БДФ вместе с бутадиеном-сырцом и ингибитором полимеризации.

Обогрев колонны К-23 осуществляют в подогревателе Т-24 за счет тепла горячего десорбированного ацетонитрила. В кубе колонны К-23 установлена глухая тарелка по жидкости.

В табл. 6.6 представлен материальный баланс колонны К-23.

Таблица 6.6

№ п/п	Наименование	Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	н-Бутилены	140	0,7	-	-
2	Бутадиен-1,3	19 180	96,9	-	-
3	Метилацетилен	220	1,1	-	-
4	Винилацетилен	100	0,5	20	40,0
5	Углеводороды C ₅	150	0,8	30	60,0
ИТОГО		19 790	100,0	50	100,0

Часть растворителя (АН) (1 % от циркулирующего) постоянно отводят насосом Н-4 на регенерацию в колонну К-45.

Для устранения термополимеризации в системах экстрактивной ректификации применяют ингибитор. Концентрацию ингибитора в циркулирующем экстрагенте и в фузельной воде поддерживают ~ 0,01 % масс. Для поддержания нейтральной среды в циркулирующем растворителе и в фузельной воде системы рекуперации ацетонитрила также вводится ингибитор (его доля 0,001 %). Для предотвращения вспенивания растворителя в систему вводится пеногаситель, содержание его в циркулирующем растворителе составляет 0,005 %.

Очистка бутадиена-сырца от метилацетилен (пропина) (узел К-29).

Технологический режим

Давление верха, МПа.....	0,57
Давление куба, МПа	0,60
Температура верха, °С	40
Температура куба, °С.....	53
Флегмовое число (внутреннее).....	90
Число тарелок, шт.	57

Бутадиен-сырец подают на тарелки 42; 46 или 50 в зависимости от состава. Пары C_4H_6 , C_5H_8 , H_2O с верха колонны К-29 поступают в конденсатор Т-30. Конденсат из Т-30 стекает в Е-31, где углеводороды отстаивают от воды. Водный слой подают в Е-13 и далее – на переработку, а углеводороды насосом Н-32 возвращают в К-29 в виде флегмы. Ведут непрерывный отвод пропиновой фракции в газовой фазе из теплообменника Т-30 и вместе с фракцией ацетиленовых соединений, разбавленных инертами, подают в топливную сеть. Концентрация пропина не должна превышать 40 % мол. Обогрев К-29 осуществляют циркуляцией горячего растворителя с начальной температурой 87 °С через кипятильник Т-33. АН охлаждают до 79 °С. Бутадиен, освобожденный от легкокипящих углеводородов и воды, с низа К-29 насосом Н-34 подают в товарную колонну К-35. В табл. 6.7 приведен материальный баланс колонны К-29.

Таблица 6.7

№ п/п	Наименование	Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	<i>n</i> -Бутилены	140	38,9	-	-
2	Бутадиен-1,3	30	8,3	19 150	98,7
3	Метилацетилен	220	52,8	-	-
4	Винилацетилен	-	-	100	0,5
5	Углеводороды C_5	-	-	150	0,8
ИТОГО		360	100,0	19 400	100,0

Выделение товарного бутадиена (узел колонны К-35).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,43
Давление куба, МПа	0,47
Температура верха, °С	40
Температура куба, °С	65
Флегмовое число	4
Число тарелок, шт.	83

Ввиду того, что бутадиен-концентрат идет непосредственно на полимеризацию, для предотвращения попадания ингибитора в товарный продукт имеются две системы конденсации: а) для флегмы; б) для товарного бутадиена.

Подачу ингибитора ведут в шлемовый трубопровод К-35, в часть, находящуюся ниже точки отбора паров товарного бутадиена-концентрата. В систему ректификации товарный бутадиен подают в виде 10–20-процентного раствора в толуоле. Часть бутадиена-ректификата в виде флегмы подают в дефлегматор Т-36, где конденсируют водой, собирают в емкости Е-38, а оттуда насосом Н-40 подают на орошение колонны К-35. Товарный бутадиен-ректификат подают в конденсатор Т-37, затем в емкость Е-39 и откачивают на склад.

Требования к бутадиену-ректификату приведены в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Отраслевой стандарт на бутадиен ОСТ-38-3-71

№ п/п	Наименование	Марка «А»	Марка «Б»
1	Внешний вид	Бесцветная или желтоватая жидкость	
2	Содержание бутадиена, % , не менее	99,0	98,0
3	Содержание $C_2 - C_3$, % масс, не более	0,2	0,4
4	Содержание циклопентадиена, %, не более	0,001	не норм.
5	Содержание аммиака % масс, не более	0,003	0,02
6	Содержание карбонильных соединений, %, не более	0,005	0,006
7	Содержание алкинов, % масс, не более	0,005	0,02
8	Содержание алленовых, % масс, не более	0,03	не норм.
9	Содержание тяжелого остатка, %, не более	0,1	0,3
10	Содержание метилэтилата, %, не более	0,005	не норм.
11	Содержание меди, % масс, не более	0,00002	0,00003
12	Содержание пероксидов (в пересчете на активный кислород), % масс, не более	0,001	0,001
13	Содержание ингибитора (ТБК), %	0,01–0,02	0,02
14	Содержание влаги	отсутствие нерастворимой влаги	
15	Содержание сернистых соединений, %	не норм.	не норм.

Кубовую жидкость (высококипящие углеводороды), предварительно охлажденную промышленной водой в теплообменнике Т-43, насосом Н-44 подают в колонну К-45 в качестве растворителя для регенерации ацетонитрила. Обогрев колонны К-35 осуществляют горячей водой с температурой 90 °С, подаваемой в кипятильник Т-42. В табл. 6.9 приведен материальный баланс К-35.

Таблица 6.9

№ п/п	Наименование	Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Бутадиен-1,3	19 150,23	99,85	-	-
2	Винилацетилен	1,92	0,01	98,08	44,3
3	Углеводороды C ₅	26,85	0,14	123,15	55,7
ИТОГО		19 178,77	100,00	221,23	100,0

Ингибитором термополимеризации служит третбутилпирокатехин (ТБК). Рекуперация ацетонитрила из углеводородных фракций осуществляется отмывкой водой с последующей отгонкой АН из промывных вод. Отмывка БИФ от фракции алкинов осуществляется фузельной водой.

Отмывка бутилен-изобутиленовой фракции от ацетонитрила (узел колонны К-48). Технологический режим колонны: температура верха 32 °С; давление верха 0,36 МПа.

БИФ подают с верха колонны К-7 в виде пара в нижнюю часть колонны К-48, наверх которой подают фузельную воду с температурой 40 °С. Отмытую от ацетонитрила БИФ подают в конденсатор Т-49, и далее она стекает в ёмкость Е-50, а оттуда насосом Н-51 ее откачивают на склад. Промывную воду из куба колонны К_т-48 (содержание АН в ней около 4,5 %) собирают в емкости Е-13. Водный слой из емкости Е-50 направляют также в емкость Е-13.

Отмывка фракции ацетиленовых соединений от ацетонитрила (узел колонны К-52). Технологический режим колонны: температура верха 55 °С, давление верха 0,4 МПа.

Фракция ацетиленовых соединений, разбавленная азотом, поступает после конденсатора Т-19 в нижнюю часть насадочной колонны К_н-52. В верхнюю часть колонны К_н-52 подаётся фузельная вода с температурой 55 °С. Отмытая от АН углеводородная газовая смесь поступает в отбойник Е-53. После Е-53 алкины, выведенные из К_т-16, разбавляют азотом и вместе с пропиновой фракцией, выводимой на узле К_т-29, направляют в сеть метановодородной сдувки

(топливный газ). Промывную воду из куба колонны K_n -52 подают в сборник Е-13.

Регенерация циркулирующего ацетонитрила (узел колонны К-45).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,26
Давление куба, МПа	0,27
Температура верха, °С	40
Соотношение АН/ вода	1:3
Соотношение АН/ у/в растворитель	1:1
Число тарелок, шт.....	21

АН насосом Н-4 через теплообменник Т-6 подают на 5 или 10 тарелки колонны K_T -45. На регенерацию выводят 1 % от циркулирующего АН. В верхнюю часть колонны насосом Н-15 подают промывную воду, содержащую до 4,5 % ацетонитрила. Для вывода димеров из циркулирующего ацетонитрила в колонну K_T -45 (на 5 или 10 тарелки) насосом Н-44 подают кубовую жидкость колонны K_T -35. Ацетонитрил, соли уксусной кислоты и другие растворимые примеси вместе с водой направляют из куба K_T -45 в K_T -54. После охлаждения до температуры 87 °С в кипятильниках Т-14 и Т-24 оба потока ацетонитрила объединяют и подают в межтрубное пространство кипятильника Т-33 для обогрева колонны К-29. АН при этом охлаждается до 79 °С. Так как АН содержит еще какое-то количество избыточного тепла, то его подают в испаритель Т-2 для удаления исходной фракции углеводородов C_4 . Здесь десорбированный АН охлаждают до температуры 58 °С и далее направляют в емкость Е-3, откуда насосом Н-4 через холодильники Т-6 и Т-22 подают на колонны К-7 и К-23.

6.1.5. Особенности и недостатки технологического процесса

Особенности:

- тепловая обработка технологических потоков с достаточно высоким содержанием бутадиена;
- необходимость разбавления инертами ацетиленистых соединений, отделяемых от целевого продукта.

Недостатки:

- нерациональное использование отходящих газов;
- высокий уровень удельных затрат тепловой энергии;
- значительные затраты времени и труда, связанные с освобождением оборудования от продуктов полимеризации бутадиена.

6.2. Хемосорбция

6.2.1. Описание технологического процесса. Способность ненасыщенных углеводородов к образованию комплексных соединений с твёрдыми солями Cu и их растворами известна давно. Имеются патенты на использование Cu и Ag для эффективного разделения углеводородов с различной степенью ненасыщенности, в т. ч. для отделения диенов от алкенов и алкенов от алканов.

Выделение бутадиена методом хемосорбции заключается в следующем. Смесь углеводородов, содержащую бутадиен, обрабатывают в жидкой или паровой фазе раствором солей меди (I) при пониженных температурах (0–4 °C). При этих условиях соли Cu образуют с бутадиеном комплексные соединения. Остальные углеводороды при таких условиях реагируют значительно медленнее. Полученный раствор затем нагревают примерно до 80 °C. При этом происходит разложение комплексных соединений с выделением бутадиена.

Возможность разделения хемосорбцией обеспечивается более высокой упругостью разложения бутадиенового комплекса по сравнению с упругостью разложения олефиновых комплексов при той же температуре. Важно создать на практике такую экстракционную среду, в которой соединения меди оставались бы в растворе на всех стадиях процесса.

Эта среда должна удовлетворять следующим требованиям:

- химическая стабильность в пределах температур от (–18) до +107 °C;
- полная растворимость солей меди и комплексных соединений, содержащих диены, при низких температурах (до –18 °C);
- отсутствие корродирующего действия на традиционные конструкционные материалы (например, сталь);
- достаточно низкое давление паров, чтобы не создавались чрезмерные давления при работе во избежание большого улетучивания паров при более высоких температурах;
- достаточная растворимость бутадиена в экстракционной среде и избирательность по сравнению с другими ненасыщенными углеводородами C₄, особенно бутиленами.

Так как растворимость углеводородов C₄ в растворах солей меди сравнительно невелика, эти растворы и применяются преимущественно в процессах абсорбции. Установлено, что аммиак является наиболее подходящим растворяющим компонентом в растворах солей меди, применяемых для выделения бутадиена. Аммиачные растворы солей меди могут быть приготовлены различными способами. Однако для обеспечения высокой растворимости солей нужно, чтобы концентрация анионов в растворе была больше, чем требуется для

медных катионов. Наиболее пригодным для обеспечения этого условия и единственным, применяемым на практике, является ацетат-анион.

Аммиачные растворы ацетата меди готовят следующими способами:

- восстановлением раствора ацетата меди, содержащего требуемое количество аммиака и ацетат-ионов, металлической медью;
- растворением Cu_2O или CuO в присутствии металлической Cu в растворе с соответствующим содержанием аммиака и ацетата аммония;
- введением в реакцию металлической меди с аммиачным раствором ацетата аммония в присутствии регулируемого количества воздуха.

Ацетат меди в твёрдом виде не существует. Поэтому из аммиачных растворов ацетата меди при их насыщении одновалентной медью может выпасть Cu_2O . По мере увеличения концентрации ионов ацетата и общего количества аммиака растворимость Cu_2O увеличивается. С изменением температуры эта растворимость меняется незначительно. В заводской практике применяют растворы, содержащие примерно 3,0–3,5 моль/л одновалентной меди. Кроме того, растворы с достаточно высоким содержанием меди при температуре до 108 °С обычно остаются инертными по отношению к стали и не разлагаются с осаждением металлической меди. Растворимость каждого из насыщенных углеводородов в аммиачном растворе медных солей зависит от температуры и парциального давления углеводорода. В результате взаимодействия с одновалентной медью все ненасыщенные углеводороды частично растворяются (табл. 6.10).

Таблица 6.10

Растворимость моноолефинов и диолефинов

№ п/п	Углеводород	Растворимость, моль/л
1	Пропилен	0,060
2	Аллен	1,350
3	Изобутилен	0,020
4	1-Бутилен	0,068
5	Бутадиен-1,3	0,700
6	транс-2-Бутилен	0,013
7	цис-2-Бутилен	0,028
8	1,2-Бутадиен	1,150

Следует помнить, что ацетиленовые углеводороды образуют плохо растворимые ацетилениды, которые могут осаждаться и накапливаться в системе. Это весьма опасно, так как эти вещества взрывоопасны. Во влажном состоянии или же при тщательном смешении с такими материалами, как глинозём, нельзя вызвать их детонацию ни нагревом, ни ударом. В чистом виде они легко дето-

нируют при нагревании, но легко противостоят удару. Растворённые ацетиленовые углеводороды имеют тенденцию к полимеризации. Другие углеводороды, например аллен и бутадиен, также стремятся до некоторой степени к полимеризации при нагревании их в аммиачном растворе ацетата меди. Однако скорость полимеризации бутадиена обычно настолько мала, что в заводских условиях в результате этой реакции происходит лишь незначительная потеря его.

Физические свойства медно-аммиачного раствора:

- плотность раствора зависит от концентрации меди и от растворяющих агентов. Обычно употребляются растворы с содержанием меди 3–3,5 моль/л и с плотностью 1200 кг/м³ при 20 °С;

- теплоёмкость раствора равна примерно 2,2 кДж/(кг · °С);

- точка замерзания ниже (– 29) °С;

- вязкость раствора заметно повышается с увеличением содержания бутадиена и находится в пределах от 8 до 40 мм²/с.

Теплота поглощения ненасыщенных углеводородов дана в табл. 6.11.

Таблица 6.11

№ п/п	Наименование	Теплота поглощения, кДж/моль
1	Бутадиен	13 900
2	1-Бутилен	9 000
3	цис-2-Бутилен	13 700
4	транс-2-Бутилен	12 600
5	Изобутилен	8 100

Примеси *углекислоты, альдегидов, сероводорода, меркаптанов* нежелательны, т. к. они способствуют осаждению меди. Вещества кислотного характера снижают абсорбционную способность поглощения бутадиена. Кислород, содержащийся в сырье, окисляет медь.

Процесс абсорбции наиболее эффективно осуществляется с использованием принципа противотока раствора и неочищенного бутадиена. Практически возможны два варианта процесса:

- поглощение бутадиена в газообразном состоянии;

- поглощение бутадиена в жидком состоянии.

В нашем случае используется второй вариант – жидкофазная абсорбция с предварительным отделением лёгких (C₁–C₃) и тяжёлых углеводородов (C₅ и выше) ректификацией и каталитическим гидрированием алкинов. Регенерацию поглотительного раствора осуществляют непрерывно в потоке с отводом 5 % от циркулирующего раствора на регенерацию. Очистку химически загрязнённых стоков от солей меди осуществляют серной кислотой и кислородом воздуха.

6.2.2. Состав производства. Процесс выделения и очистки бутадиена из пиролизной фракции методом хемосорбции (ДП-10) и очистки медьсодержащих стоков (ДП-10а) состоит из следующих стадий:

- осушка пиролизной фракции C_4 азеотропной ректификацией;
- ректификация пиролизной фракции C_4 ;
- очистка пиролизной фракции C_4 от ацетиленовых соединений методом каталитического гидрирования последних;
- ректификация пиролизной фракции от тяжелых углеводородов после гидрирования;
- выделение бутадиена из пиролизной фракции C_4 методом хемосорбции аммиачным раствором ацетата одновалентной меди;
- десорбция бутадиена из поглотительного раствора;
- регенерация поглотительного раствора в угольных фильтрах;
- отмывка C_4H_6 от NH_3 (экстрагирование) и разгонки аммиачной воды;
- отмывка C_4H_8 от NH_3 (экстрагирование) и разгонки аммиачной воды;
- очистка медьсодержащих стоков (отделение ДП-10а).

Технологию процесса представляет структурная схема (рис. 6.3)

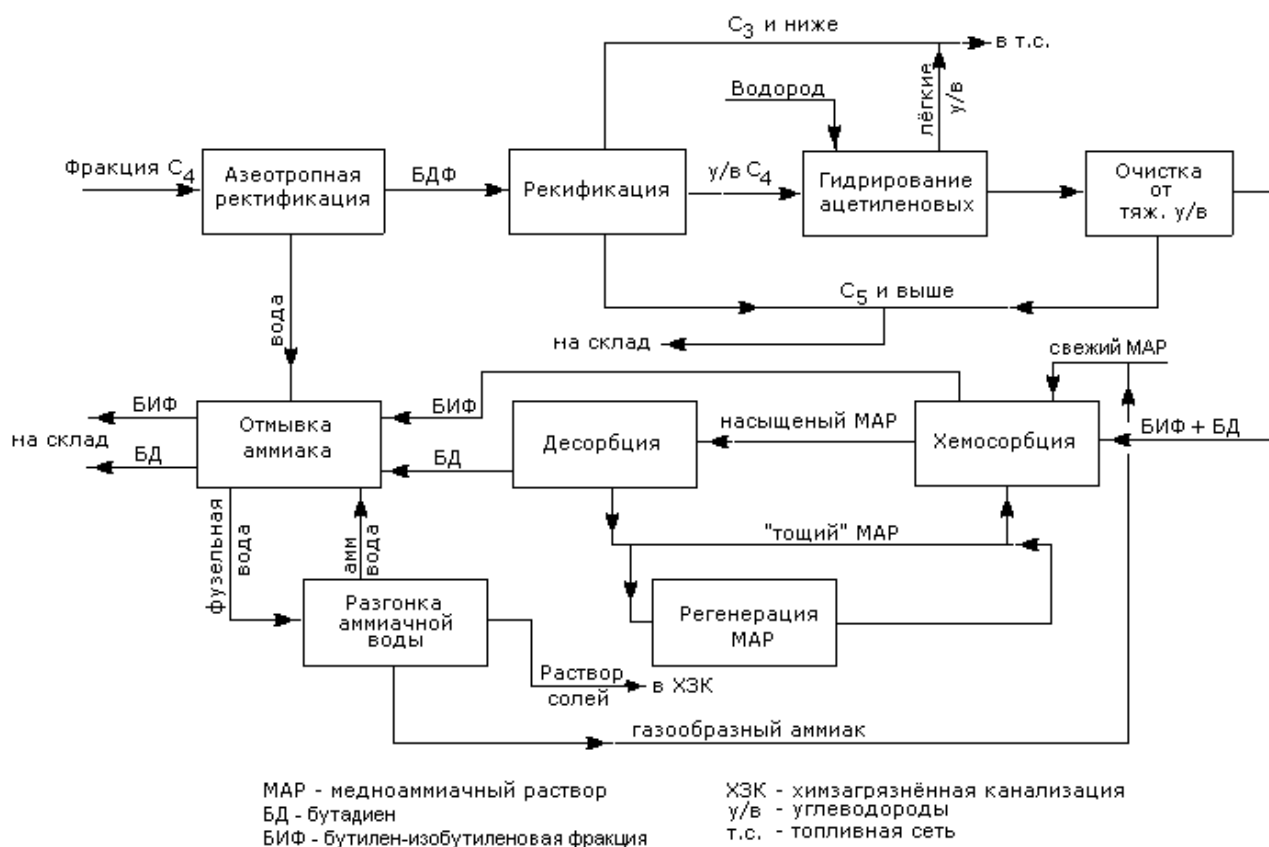


Рис. 6.3. Структурная схема процесса выделения бутадиена хемосорбцией

6.2.3. Описание производственного процесса. Переработке подвергают ББФ состава, представленного в табл. 6.12.

Обычно в этой фракции присутствует вода в количестве от 1,2 до 1,5 %. В связи с тем, что хемосорбции желательно подвергать смесь углеводородов, не содержащую вредных примесей, исходное сырьё предварительно подготавливают. Последовательность всех стадий подготовки наглядно показана на структурной схеме (рис. 6.3). Поступающее в цех сырьё отстаивается и содержащаяся в углеводородах физическая вода отделяется и отводится в схему утилизации. Далее углеводороды освобождаются от растворённой воды с применением процесса азеотропной ректификации, который обеспечивает их глубокую очистку до уровня не более 0,0005 % воды. Такая глубина очистки необходима перед подачей углеводородной смеси на стадию гидрирования ацетиленистых соединений. Лёгкие и тяжёлые углеводороды предварительно отделяются на стадии ректификации.

Таблица 6.12

Состав пиролизной фракции

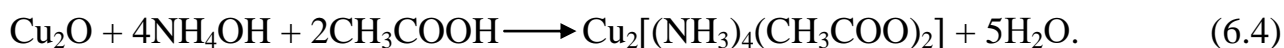
№ п/п	Наименование	% масс.
1	Пропилен	2,00
2	Метилацетилен	0,10
3	Изобутан	1,90
4	Изобутилен	22,50
5	<i>n</i> -Бутилены	23,30
6	Дивинил	33,10
7	<i>n</i> -Бутан	9,40
8	Винилацетилен	0,16
9	Бутин-1	0,06
10	Бутин-2	0,02
11	Изопентан	2,00
12	Изопропилацетилен	0,06
13	Метилаллен	0,40

Процесс мягкого гидрирования ацетиленовых соединений осуществляют на палладийсодержащем катализаторе. Технологический режим подбирают из условия усреднения содержания всех ацетиленовых примесей в пересчёте на винилацетилен, который гидрируют до дивинила:

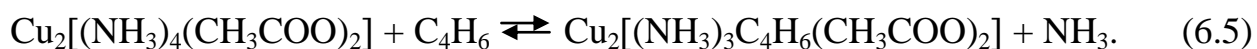


Водород подают на стадию гидрирования в виде водородсодержащего газа (ВСГ), который содержит до 85 % водорода, а остальное – метан, этан и пропан. При этом обеспечивают десятикратный избыток водорода. Жидкую смесь углеводородов отделяют от непрореагировавшего водорода и остальных составляющих ВСГ и направляют на стадию отделения тяжёлых углеводородов, образующихся на стадии гидрирования в виде побочных продуктов. Очищенную фракцию углеводородов C_4 охлаждают до температуры $(-8)^\circ\text{C}$ и подвергают хемосорбции.

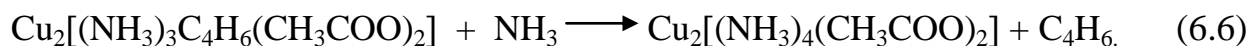
Медно-аммиачный раствор ацетата меди (I) (МАР) готовят в колонне, заполненной медной стружкой (на схеме не показано). В колонну подают уксусную кислоту, воду и воздушно-аммиачную смесь. При этом протекают реакции:



Образовавшийся комплекс поглощает бутадиен с выделением аммиака:



Рабочий медно-аммиачный раствор называют поглотительным раствором. Хемосорбцию осуществляют в жидкой фазе в четырех последовательно соединённых колоннах 65; 66; 67 и 68 с ситчатыми тарелками под давлением азота 0,3 МПа. Бутилены отводят в жидком виде на стадию отмывки аммиака, после чего отправляют на склад. Бутадиен из насыщенного поглотительного раствора выделяют на стадии десорбции. При повышенной температуре сложный комплекс разлагается с выделением бутадиена и поглощением аммиака:



Бутадиен с аммиаком подают в газовой фазе на отмывку от аммиака, после чего конденсируют и отводят на склад. Аммиак выделяют из фузельной воды на стадии разгонки и в газовой фазе возвращают в процесс на стадию десорбции.

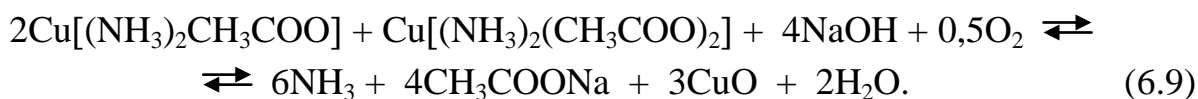
Медно-аммиачный раствор непрерывно восстанавливают и возвращают в начало процесса.

Катализатор гидрирования алкинов при работе теряет активность за счет поглощения влаги из пиролизной фракции и образования термополимера. Восстановление активности катализатора осуществляют его сушкой циркулирующим горячим азотом при 350 °С в течение шести часов.

После двух-трех сушек проводят окислительную регенерацию катализатора в циркулирующем азоте при 250 °С с добавлением воздуха. Воздух подают во всасывающий трубопровод газодувки через лимитную шайбу из расчета содержания O₂ в азоте 0,5–5,0 % при температуре в реакторе до 350 °С. Содержание O₂ в циркулирующем газе выдерживается автоматически. Процесс регенерации ведут до момента прекращения роста температуры при увеличении содержания O₂ в циркулирующем азоте. Затем прекращают подачу воздуха в систему и ведут продувку горячим азотом до остаточного содержания O₂ в нем не более 0,1 % объёма. После этого газодувку останавливают и начинают продувку с помощью ВСГ со сбросом на факел высокого давления для восстановления активности катализатора. Продувку ведут до регламентной температуры гидрирования. После этого продувку системы ВСГ прекращают, и реактор продувают азотом для охлаждения катализатора до 20–25 °С.

Свежий катализатор обладает высокой активностью. Для ее уменьшения в отношении процесса гидрирования бутадиена свежий катализатор пассивируют. Реактор с катализатором заполняют пиролизной фракцией и выдерживают при 20 °С не менее 25 ч. При этом происходит отложение полимера на его активной поверхности. Реактор с пассивированным катализатором включают в работу на вторую ступень. Срок службы катализатора 4000–6000 ч.

Так как катионы Cu являются ядом для биологически активного ила очистных сооружений, особое внимание на данном производстве уделяют проблеме очистки промышленных стоков, загрязнённых солями меди. С этой целью промышленную площадку оборудуют устройствами для сбора и транспортировки этих стоков на стадию очистки, которую осуществляют по примерному механизму:



6.2.4. Описание технологической схемы

Осушка пиролизной фракции азеотропной ректификацией (узел К-5, рис. 6.4).

Технологический режим колонны: давление верха 0,34 МПа; давление куба 0,35 МПа; температура верха 40 °С; температура куба 41 °С; число тарелок 29; расстояние между тарелками 400 мм.

Пиролизную фракцию С₄ (содержание С₄Н₆ не менее 30 % мол.) со склада подают в отстойник Е-1, а затем после отстоя от воды ее с верха Е-1 сливают в емкость Е-2 и насосом Н-3 подают на азеотропную осушку в ректификационную колонну К-5 через подогреватель Т-4, где нагревают горячей водой до 40 °С. Воду из отстойника Е-1 сливают в ёмкость со змеевиком для отпарки углеводородов. Отпаренную воду направляют в ХЗК, отдувку через сепаратор Е-17 на факел высокого давления. Для предотвращения полимеризации бутадиена в трубопровод нагнетания Н-3 перед колонной К-5 подают антиполимеризатор (раствор третбутилпирокатехина в изопропилбензоле). Подвод тепла в колонну К-5 осуществляют подачей горячей воды в выносной кипятильник Т-6. Подачу тепла регулируют так, чтобы обеспечить отпарку дистиллята в количестве не менее 1/3 от массы питания колонны.

Такой режим обеспечивает устойчиво низкое содержание влаги в кубовом продукте. С верха К-5 выводят пары углеводородов с водой, которые конденсируют в водяном холодильнике Т-7. Конденсат стекает в отстойник Е-1, где производят отстой воды, которую отводят снизу Е-1 по уровню раздела фаз. Несконденсированные пары направляют в аммиачный конденсатор Т-9, конденсат из которого стекает в сборник Е-11, оттуда его насосом Н-12 откачивают в отстойник Е-2. Несконденсированные углеводороды отводят через сепаратор Е-10 на факел. Осушенную фракцию С₄ (доля влаги не более 0,005 % мол.) из куба колонны К-5 подают насосом Н-8 на ректификацию в колонну К-13.

Отгонка легколетучих углеводородов из пиролизной фракции (узел колонны К-13, рис. 6.4). Технологический режим колонны: давление верха 0,34 МПа; давление куба 0,4 МПа; температура куба 55 °С; флегмовое число 3; число тарелок 73.

Пары с верха колонны К-13 (табл. 6.13) конденсируют в конденсаторе Т-15, охлаждаемом захоложенной водой. Конденсат стекает в сборник Е-16, оттуда его насосом Н-18 подают в виде флегмы вверх колонны К-13, а несконденсированные пары через сепаратор Е-17 сбрасывают на факел.

Состав дистиллята К-13 представлен в табл. 6.13.

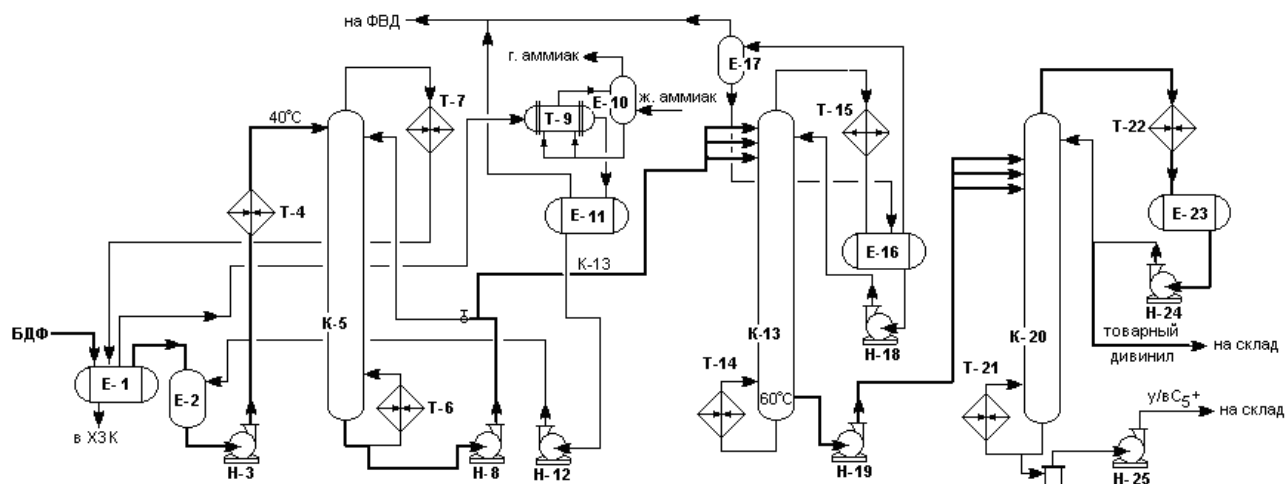


Рис. 6.4. Технологическая схема узла очистки БДФ

Таблица 6.13

Состав легких углеводородов колонны К-13

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Пропилен	41,79
2	Метилацетилен	2,13
3	Изобутан	2,10
4	Изобутилен	20,70
5	<i>n</i> -Бутилены	15,25
6	Дивинил	16,90
7	<i>n</i> -Бутан	5,00
8	Винилацетилен	0,04
9	Бутин-1	0,01
ИТОГО		100,0

Жидкие углеводороды из сепаратора Е-17 возвращают в систему через отстойник Е-16 насосом Н-18.

Подвод тепла в куб К-13 осуществляют через выносной кипятильник Т-14 с помощью горячей воды.

Отгонка тяжелокипящих углеводородов из пиролизной фракции (узел колонны К-20).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,25
Давление куба, МПа	0,3
Температура куба, °С.....	80
Флегмовое число.....	3
Число тарелок.....	49

Кубовый продукт колонны К-13 с содержанием легколетучих углеводородов не более 0,04 % (табл. 6.14) насосом Н-19 подают на отгонку высококипящих углеводородов в ректификационную колонну К-20 по одному из трёх вводов (на 16; 32 или 40 тарелку) в зависимости от состава питания.

Пары с верха колонны К-20 конденсируют захлажденной водой в дефлегматоре Т-22. Конденсат сливают в емкость Е-23, откуда частично насосом Н-24 возвращают наверх К-20 в виде флегмы. Балансовый остаток подают на гидрирование алкинов (их доля в пересчёте на винилацетилен $\approx 1,0$ % масс.). Несконденсированные углеводороды стравливают в конденсатор Т-9, где охлаждают аммиаком при температуре $(-8)^\circ\text{C}$ и где конденсируют углеводороды C_4 , которые сливают в сборник Е-11. Обогрев куба К-20 ведут циркуляцией кубового продукта через дефлегматор Т-21, в который подают горячую воду. Балансовый остаток кубового продукта с содержанием $\text{C}_5 \geq 70,0$ % из колонны К-20 откачивают насосом Н-25 на склад.

Таблица 6.14

Состав пиролизной фракции, выходящей из куба К-13

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Пропилен	0,03
2	Метилацетилен	0,01
3	Изобутан	1,90
4	Изобутилен	22,60
5	<i>n</i> -Бутилены	39,60
6	Дивинил	23,40
7	<i>n</i> -Бутан	9,63
8	Винилацетилен	0,17
9	Бутин-1	0,06
10	Бутин-2	0,02
11	Метилаллен	0,42
12	Изопентан	2,10
13	Изопропилацетилен	0,06
ИТОГО		100,0

Очистка фракции углеводородов C_4 от алкинов (узел гидрирования). Технологический режим реактора: температура 32 °С; давление 0,4 МПа; катализатор КПП (Pd на Al_2O_3), гранулированный (диаметр гранул 2,8 мм, длина 3–7 мм), массовая доля Pd, %, не более 0,02; содержание ацетиленистых во фракции не более 0,02 %.

На рис. 6.5 дана технологическая схема узла гидрирования ацетиленовых углеводородов.

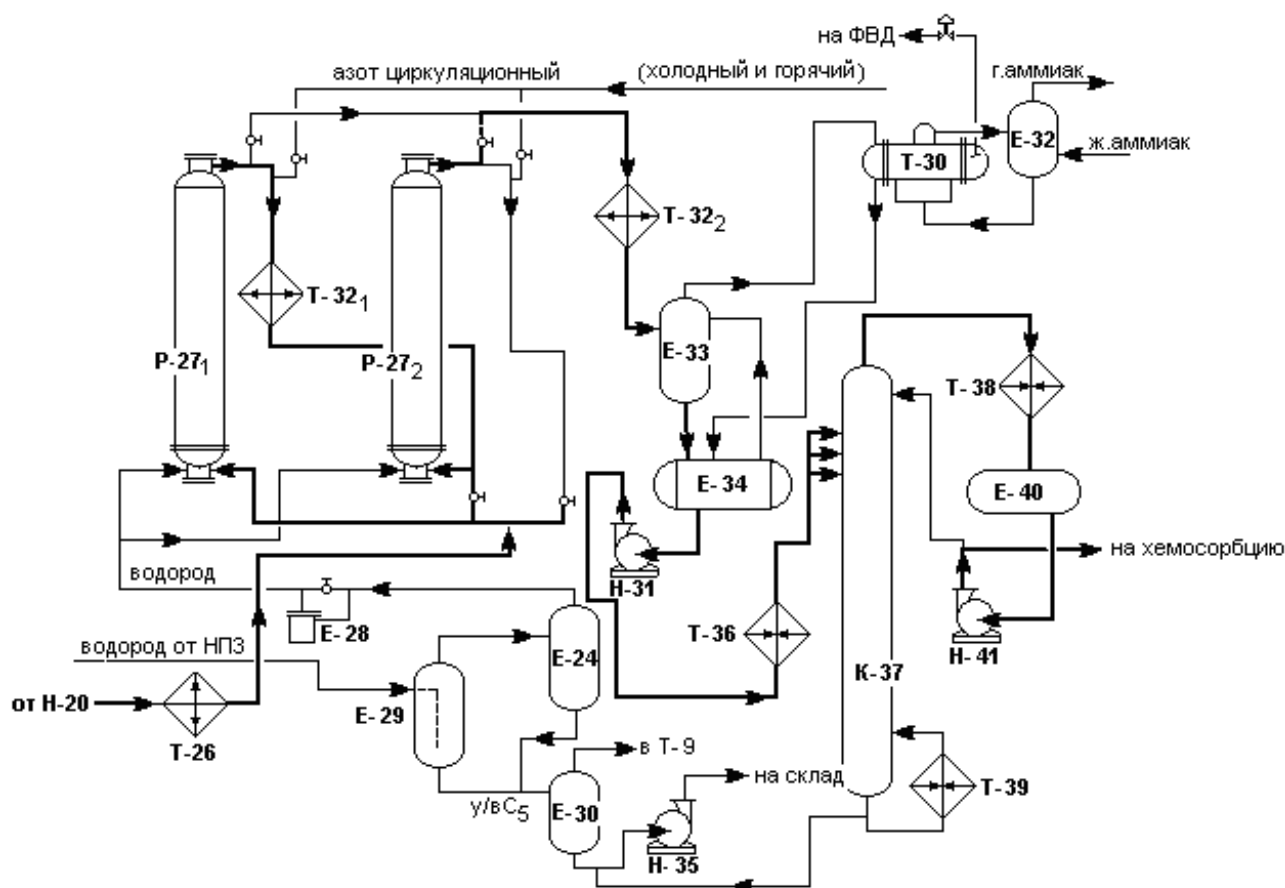


Рис. 6.5. Технологическая схема узла гидрирования ацетиленистых соединений

Очистку пиролизной фракции C_4 от алкинов осуществляют в реакторе P-27, куда ее подают с температурой 15 °С. Состав фракции дан в табл. 6.15.

Таблица 6.15

Состав пиролизной фракции (дистиллят колонны К-218)

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Пропилен	0,03
2	Метилацетилен	0,01
3	Изобутан	1,98
4	Изобутилен	23,20
5	н-Бутилены	40,50
6	Дивинил	24,10
7	н-Бутан	9,95
8	Винилацетилен	0,06
9	Бутин-1	0,17
ИТОГО		100,0

Гидрирование осуществляют водородсодержащим газом в двух последовательно расположенных реакторах, заполненных катализатором. ВСГ подают с избытком из расчёта 25 кг на 1 т дивинила. Состав ВСГ приведен в табл. 6.16.

Таблица 6.16

Состав водородсодержащего газа, подаваемого в реактор Р-25

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Водород	85,0
2	Метан	4,6
3	Этан	3,8
4	Пропан	6,6
ИТОГО		100,0

Процесс протекает с выделением тепла, поэтому после 1-й ступени в реактор Р-27₁ газ подают в межтрубное пространство холодильника Т-32₁, где охлаждают захоложенной водой до температуры 18 °С. Пиролизную фракцию после холодильника Т-32₁ подают на вторую ступень гидрирования в реактор Р-27₂, откуда через теплообменник Т-32₂ направляют в сепаратор Е-33. Жидкость из сепаратора сливают в сборник Е-34, откуда ее подают насосом Н-37 через подогреватель Т-36 на ректификацию в колонну К-37 для очистки от тяжёлых продуктов гидрирования. Отдувку из сепаратора Е-33 (ВСГ и пары пиролизной фракции) сбрасывают на факел через аммиачный конденсатор Т-30;

конденсат сливают в сборник Е-34. Давление в системе гидрирования (в реакторе Р-27, в сепараторе Е-33, в сборнике Е-34 и Т-30) регулируют автоматически сбросом газа на факел через регулятор, клапан которого установлен на трубопроводе газа после конденсатора Т-30.

Ректификация пиролизной фракции от тяжелых углеводородов после гидрирования (узел колонны К-37). Технологический режим колонны: давление верха 0,25 МПа; давление куба 0,3 МПа; температура куба 80 °С; флегмовое число 3; число тарелок 49; флегмовое число 3; число тарелок 73; расстояние между тарелками 450 мм.

Пиролизную фракцию из сборника Е-34 насосом Н-35 через Т-36 подают на одну из тарелок 26; 30; 36 колонны К-37, в зависимости от содержания высококипящих углеводородов. Состав фракции приведен в табл. 6.17.

Нагрев колонны осуществляют подачей пара давлением 6 МПа в кипятильник Т-39. Пары фракции C_4 , отходящие с верха колонны К-37, конденсируют захлажденной водой в дефлегматоре Т-39 и подают в сборник Е-40. Часть конденсата насосом Н-41 возвращают наверх колонны К-37 в виде флегмы, а балансовый остаток через холодильник Т-42 направляют в колонну К-43 или К-44 (отделение хемосорбции) на выделение бутадиена. Несконденсированные в дефлегматоре Т-38 углеводороды стравливают в аммиачный конденсатор Т-9. Избыток кубового продукта колонны К-37 отводят в емкость Е-2.

Таблица 6.17

Состав пиролизной фракции после гидрирования

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Пропилен	0,02
2	Изобутан	1,98
3	Изобутилен	23,3
4	<i>n</i> -Бутилены	42,6
5	Дивинил	22,1
6	<i>n</i> -Бутан	10,0
ИТОГО		100,0

Поглощение бутадиена из фракции C_4 медно-аммиачным (поглотительным) раствором (узел хемосорбции).

Технологический режим узла хемосорбции бутадиена

Давление верха К-65, МПа..... 0,30

Давление верха К-87, МПа..... 0,13

Температура верха К-65, °С (– 8)

Температура в кубе К-65, °С.....	(– 7)
Температура верха К-66, °С.....	(– 7)
Температура в кубе К-66, °С.....	(– 2)
Температура верха К-67, °С.....	(– 2)
Температура в кубе К-67, °С.....	2
Температура верха К-68, °С.....	2
Температура в кубе К-68, °С.....	4
Температура в Е-85, °С.....	38

Технологическая схема выделения C_4H_6 из фракции C_4 дана на рис. 6.6.

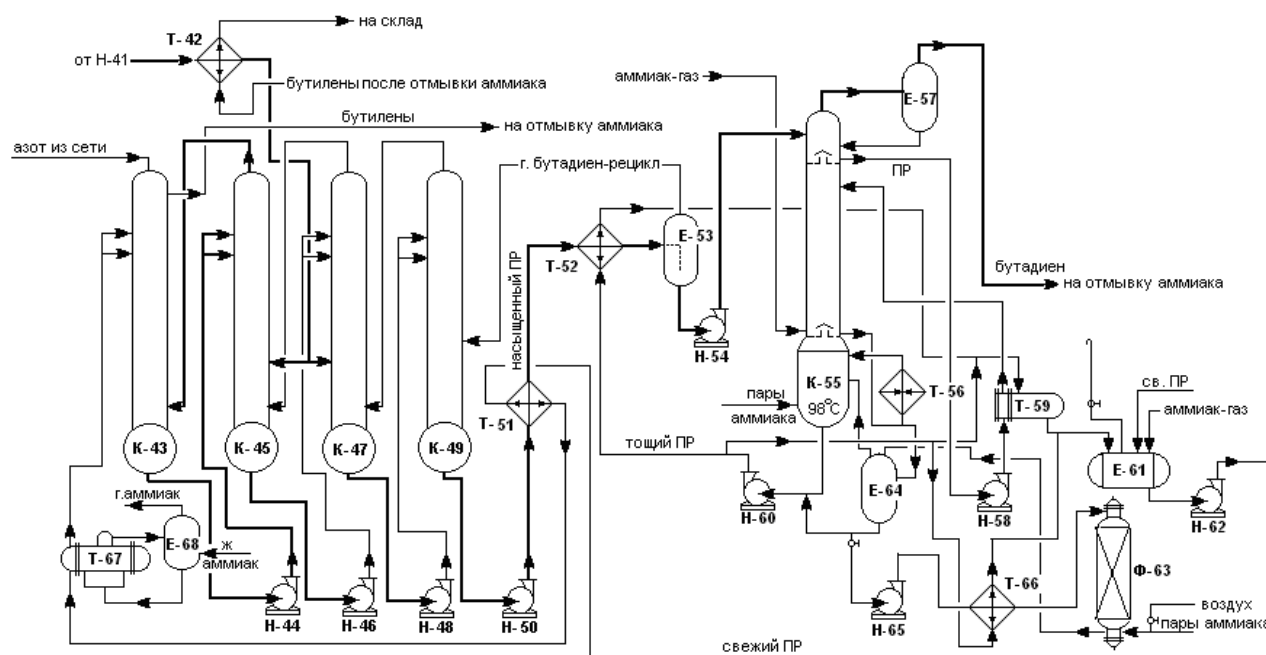


Рис. 6.6. Технологическая схема узла хемосорбции и выделения бутадиена

Поглотительный раствор (ПР) предварительно охлаждают в теплообменнике Т-51 и аммиачном холодильнике Т-67 до $(-8)^\circ\text{C}$ и далее подают последовательно вверх поглотительных колонн К-43, К-45, К-47 и К-49, в которых он все более насыщается дивинилом. Затем насыщенный раствор насосом Н-50 отправляют на десорбцию дивинила. Смесь углеводородов после гидрирования направляют навстречу ПР, подавая последовательно в кубовые части колонн К-47, К-45, К-43, в которых смесь освобождают от дивинила, а бутилены отводят сверху колонны К-43 в жидком виде на отмывку от аммиака. ПР, стекая по колонне К-43 и растворяя остаток дивинила, нагревается от (-8) до $(-7)^\circ\text{C}$, в колонне К-45 – до $(-2)^\circ\text{C}$, в колонне К-47 – до $+2^\circ\text{C}$. Условное распределение бутадиена по колоннам хемосорбции можно видеть на рис. 6.7.

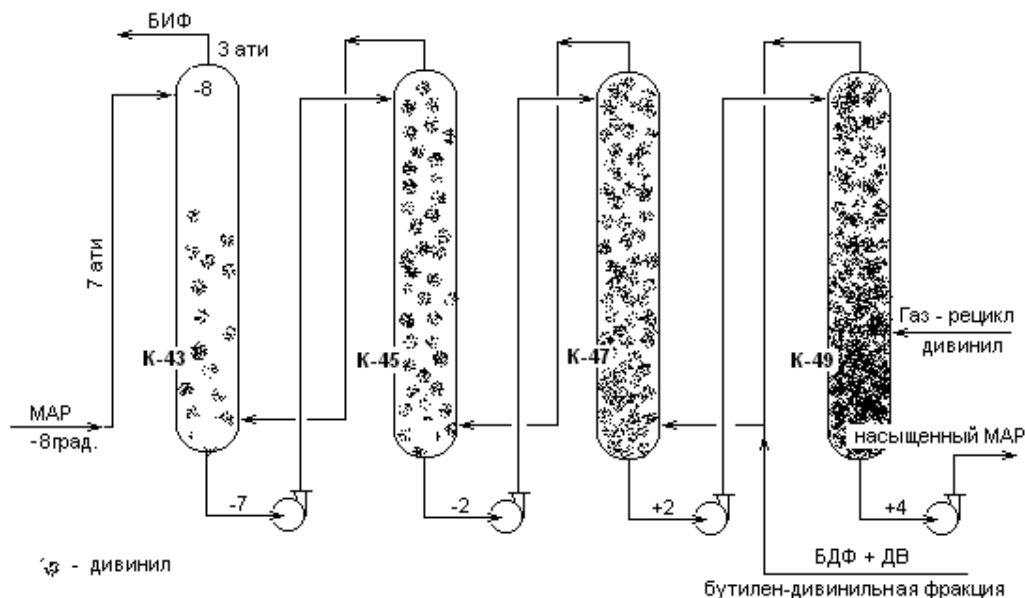


Рис. 6.7. Схема распределения бутадиена в поглотительном растворе

Из куба К-47 насыщенный дивинилом ПР подают насосом Н-48 на верх концентрационной колонны К-49. В нижнюю часть К-49 поступает в газовой фазе рецикловый бутадиен из аппарата предварительной десорбции Е-53. За счёт большей активности к растворению в ПР дивинил вытесняет из него ранее растворившиеся бутилены, что позволяет регулировать чистоту дивинила в кубе К-49. Насыщенный ПР из куба К-49 с температурой $+4^{\circ}\text{C}$ насосом Н-50 направляют на предварительную десорбцию в сепаратор Е-53 через теплообменник Т-51, где нагревают теплом десорбированного раствора до $+24^{\circ}\text{C}$, а затем – через Т-52, где нагрев ведут водяным паром до $+30^{\circ}\text{C}$.

Непоглощённые углеводороды (*бутиленовую фракцию*) с верха К-43 в жидкой фазе (табл. 6.18) последовательно подают в горизонтальные отстойники, где их освобождают от унесённого ПР, а затем – на отмывку от аммиака. Поглотительный раствор из отстойников откачивают в колонну К-43.

Давление в системе хемосорбции регулируют подачей азота в К-43.

Таблица 6.18

Состав бутиленовой фракции, поступающей на отмывку от аммиака

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Пропилен	0,02
2	Изобутан	2,57
3	Изобутилен	29,92
4	<i>n</i> -Бутилены	53,73
5	Дивинил	1,00
6	<i>n</i> -Бутан	12,76
ИТОГО		100,0

Выделение C_4H_6 из поглотительного раствора (узел десорбции, колонна К-55). Технологический режим колонны: давление верха 0,15 МПа; давление куба 0,18 МПа; температура верха 38 °С; температура куба 90 °С.

Насыщенный ПР, который содержит около 4 % дивинила и $\approx 0,1$ % н-бутиленов, из куба К-49 подают в аппарат предварительной десорбции Е-53, где выделяют часть дивинила и в парообразном состоянии рециркулируют в колонну К-49. При этом температура смеси понижается до 30 °С.

Частично десорбированный раствор направляют в верхнюю часть колонны К-55, где происходит выделение дивинила при температуре 30 °С и давлении 0,13 МПа. Давление верха куба К-55 строго контролируют во избежание конденсации паров дивинила. Пары бутадиена и аммиака после сепарации в верхней части колонны К-55 через отбойник Е-57 подают на отмывку от аммиака (табл. 6.19).

Таблица 6.19

Состав паров с верха колонны К-87

№ п/п	Наименование	% масс.
1	н-Бутилены	0,64
2	Дивинил	92,39
3	Аммиак	6,94
4	Вода	0,03
ИТОГО		100,0

Десорбированный ПР с верхней «глухой» тарелки колонны К-55 насосом Н-58 через теплообменник Т-59, где подогревают теплом десорбированного раствора, подают под «глухую» тарелку колонны К-55. Остальное количество тепла, необходимое для нагрева до 98 °С и окончательного разрушения комплекса, ПР получает в кипятильнике Т-56, обогреваемом паром с давлением 0,25 МПа. В куб десорбционной колонны К-55 или в ёмкость Е-61 подают газообразный аммиак, куда он попадает из отпарной колонны отделения отмывки бутадиена от аммиака и из цеха-склада для возмещения потерь аммиака в системе. Сюда же при необходимости добавляют свежий ПР. Десорбированный ПР из куба К-55 подают насосом Н-60 в межтрубное пространство теплообменника Т-59 и далее – в ёмкость Е-61.

Регенерация поглотительного раствора включает две ступени. На *первой ступени* отстаивают ПР в аппарате Е-64 для полимеризации органики при температуре 95–98 °С. Из нижней части Е-64 ПР насосом Н-60 отводят в систему циркуляции.

На *второй ступени* ПР циркулируют через теплообменник Т-66, обогреваемый горячим ПР, угольный фильтр и ёмкость Е-63, где раствор контактирует с медью и окисляется воздухом. Отработанный уголь выгружают из фильтра и вывозят в отвал. Аммиак из стравливаемых газов отмывают фузельной водой в отмывочной колонне.

Отмывка бутадиена от аммиака (узел колонны К-98).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,24
Давление куба, МПа	0,32
Температура верха, °С	35
Температура куба, °С	52
Температура фузельной воды, °С	30

Пары бутадиена из отбойника Е-57 отделения десорбции поступают в нижнюю часть колонны К-98. Из ёмкости Е-112 насосом Н-113 на верх колонны К-98 подают фузельную воду, охлаждённую в теплообменнике Т-114 промоборотной водой до температуры 40 °С, которая поглощает аммиак. Раствор аммиака стекает в куб колонны К-98. Пары бутадиена, отмытые от аммиака, из верхней части колонны К-98 (с содержанием бутадиена 98,8%) поступают в конденсатор Т-101, охлаждаемый захоленной водой, конденсируются, и конденсат сливается в отстойник Е-102а. Верхний слой жидкости (*бутадиен-концентрат*) перетекает в ёмкость Е-102 и насосом Н-104 перекачивается на склад. Нижний слой (вода, содержащая органику) перетекает в сборник Е-195 отделения отмывки бутиленов для утилизации углеводородов. Насыщенная аммиаком вода из куба К-98 подаётся насосом Н-100 через подогреватель Т-105, обогреваемый горячей водой, в колонну К-106 на отпарку аммиака.

Отгонка аммиака из аммиачной воды (узел колонны К-106).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,3
Давление куба, МПа	0,325
Температура верха, °С	100
Температура куба, °С	145
Температура флегмы, °С	40
Флегмовое число	2

Аммиачную воду из куба К-98 насосом Н-100 подают через теплообменник Т-105 наверх ректификационной колонны К-106. Подвод тепла в колонну К-106 осуществляют с помощью кипятильника Т-107, обогреваемого паром давлением 0,6 МПа. Кроме того, для компенсации уноса воды с аммиаком и дивинилом из куба колонны К-98 в куб колонны К-106 подают острый пар с расходом 150 кг/ч. Пары аммиака с верха колонны направляют в конденсатор Т-108, откуда конденсат возвращают в К-106 в виде флегмы, а пары аммиака через сепаратор Е-109 – в куб десорбера К-87. Жидкость из Е-109 самотёком сливается в К-106. Из куба колонны отводят фузельную воду через теплообменник Т-105 и возвращают на отмывку аммиака из дивинила.

Отмывка бутиленов от аммиака (узел колонны К-115).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,2
Давление куба, МПа	0,25
Температура куба, °С	40
Число колпачковых тарелок	28

Бутилен-изобутиленовую фракцию из ёмкости Е-185 насосом Н-186 подают через теплообменник Т-63 отделения хемосорбции, где нагревают теплом пиролизной фракции, поступающей на десорбцию в нижнюю часть колонны К-115. В среднюю часть колонны насосом Н-193 подают умягчённую (или фузельную) воду из ёмкости Е-192 для отмывки БИФ от аммиака. Отмывку ведут при давлении 0,3 МПа. Отмытую БИФ с верхней части К-115 подают в отстойник Е-184, а затем в отстойник Е-184а. Водный слой из отстойников возвращают снова в К-115, а отстоявшуюся БИФ (верхний слой) сливают в ёмкость Е-72, откуда насосом Н-73 откачивают на склад в цех Д-20. Аммиачную воду из кубовой части колонны К-115 подают насосом Н-183 в Т-196, где ее подогревают теплом фузельной воды.

Отпарка аммиака из аммиачной воды (узел колонны К-187).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,05
Давление куба, МПа	0,07
Температура верха, °С	80
Температура куба, °С	115
Флегмовое число	8
Температура пара, °С, в т. ч.:	
с давлением 0,6 МПа	158
с давлением 0,25 МПа	126

Подвод тепла в колонну осуществляется с помощью кипятильника Т-188, обогреваемого водяным паром с давлением 0,5 МПа. Пары аммиака и бутиленов подают на конденсацию в Т-189, где их охлаждают промоборотной водой. Несконденсированный газ направляют в систему хемосорбции (в емкость Е-92). Конденсат из Т-189 сливают в емкость Е-195, откуда насосом Н-194 подают на орошение колонны К-187. Остальную часть конденсата возвращают в емкость Е-195. Периодически, по мере накопления аммиака в системе, конденсат из емкости Е-195 подают на отгонку аммиака в колонну К-106 через Т-105 отделения отмывки бутадиена. Фузельную воду из куба К-187 охлаждают в Т-196 и подают в емкость Е-192, куда направляют также в качестве подпитки умягчённую воду. Избыток воды от Т-196 сбрасывают в ХЗК.

6.2.5. Особенности и недостатки процесса выделения бутадиена хемосорбцией.

Особенности:

- необходимость очистки сырья от воды, ацетиленовых соединений и других примесей;
- изменение температуры поглотительного раствора в зависимости от количества поглощённого бутадиена;
- использование большого количества холода низких параметров.

Недостатки:

- нерациональное использование фракции лёгких углеводородов (сжигание на ФВД);
- нерациональное использование фракции углеводородов C_{5+} ;
- повышенные потери целевого продукта с углеводородами C_{5+} ;
- высокий расход активированного угля;
- повышенный расход аммиака.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные свойства бутадиена?
2. Каковы проблемы выделения бутадиена из смеси углеводородов C_4 ?
3. Изобразите структурную схему выделения и дайте описание производственного процесса.
4. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии экстрактивной ректификации.
5. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии очистки БДФ от ацетиленистых соединений.
6. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии очистки БДФ от метилацетилена.

7. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии выделения товарного бутадиена.
8. Расскажите об особенностях процесса выделения бутадиена.
9. Расскажите о недостатках процесса выделения бутадиена.
10. В чём заключается суть процесса выделения бутадиена методом хемосорбции?
11. Каким требованиям должна удовлетворять среда, поглощающая бутадиен?
12. Дайте краткую характеристику физических свойств медно-аммиачного раствора.
13. Каково влияние примесей на процесс хемосорбции?
14. Изобразите структурную схему и дайте описание производственного процесса.
15. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии очистки БДФ от воды и лёгких углеводородов.
16. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии очистки БДФ от ацетиленистых соединений.
17. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии очистки БДФ от тяжёлых углеводородов.
18. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии выделения бутиленов.
19. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии выделения хемосорбции.
20. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии выделения, десорбции и отмывки бутадиена.
21. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии очистки промышленных стоков от солей меди.
22. Расскажите об особенностях процесса.
23. Расскажите о недостатках процесса.

Список рекомендуемой литературы

1. *Литвин, О.Б.* Технология синтетических каучуков / О.Б. Литвин. Л.; М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1950.
2. *Тимофеев, В.С.* Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. М.: Высш. школа, 2003.
3. *Юкельсон, И.И.* Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. М.: Химия, 1968.
4. *Тюряев, И.Я.* Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана и бутиленов / И.Я. Тюряев. М.: Химия, 1966.
5. *Белов, П. С.* Основы технологии нефтехимического синтеза / П.С. Белов. М.: Химия, 1982.

ТЕМА 7

ПРОИЗВОДСТВО АЛЬФАМЕТИЛСТИРОЛА

7.1. Свойства и общие сведения

Альфа-метилстирол (α -метилстирол) – подвижная жидкость с резким специфическим запахом, имеет следующие физические свойства: температура кипения 161 °С, температура плавления минус 23,2 °С, плотность 910 кг/м³, коэффициент рефракции $n_D^{20} = 1,5384$.

Альфа-метилстирол используют в качестве сополимера для получения синтетических каучуков, не уступающих по свойствам бутадиен-стирольным.

При контакте с воздухом альфа-метилстирол при повышенной температуре окисляется с образованием ацетофенона и формальдегида:



В отличие от стирола альфа-метилстирол при хранении не полимеризуется. Практически он вообще не способен к термической полимеризации, а в присутствии обычных инициаторов радикального типа полимеризуется значительно медленнее, чем стирол.

Стирол (винилбензол, *фенилэтилен*) – подвижная жидкость со специфическим запахом. Основные физические свойства стирола таковы: температура кипения 145,2 °С, температура плавления минус 30,6 °С, плотность 904,5 кг/м³. Стирол легко полимеризуется уже при комнатной температуре.

Стирол и α -метилстирол являются важными мономерами для синтетических каучуков и пластических масс.

Стирол находит всё большее применение для получения ударопрочного полистирола и пенопластов на основе *полистирола* (*пенополистирол*).

Основной промышленный способ получения стирола и α -метилстирола – это дегидрирование этилбензола и изопропилбензола соответственно.

Далее рассмотрим процесс алкилирования, являющийся первой стадией в производстве *α -метилстирола*.

7.2. Алкилирование бензола пропиленом

7.2.1. Теоретические основы процесса. Алкилирование ароматических углеводородов – многостадийный процесс. Поэтому расчёт равновесия процесса алкилирования аренов с учётом всех побочных реакций представляет собой сложную задачу.

В качестве катализаторов могут быть использованы протонные и апротонные кислоты. Протонные кислоты широко применяют при алкилировании

бензола олефинами и спиртами, причём их активность падает в ряду $HF > H_2SO_4 > H_3PO_4$. Кислоты Льюиса как катализаторы алкилирования бензола по своей активности могут быть расположены в следующем порядке: $AlBr_3 > AlCl_3 > FeCl_3 > ZrCl_4 > TaCl_5 > BF_3 > UCl_4 > TiCl_3 > WCl_6 > CdCl_2 > ZnCl_2 > SnCl_4 > TiCl_4 > BeCl_2 > SbCl_5 > HgCl_2 > BiCl_3 > AsF_3$. Активность, селективность и стабильность катализаторов находятся в сложной зависимости от температуры, давления, природы и структуры алкилирующих агентов и т. д.

При алкилировании используют твёрдые и жидкие катализаторы. Применение твёрдых гетерогенных катализаторов предпочтительней, так как в этом случае легче отделяются продукты реакций от каталитической системы, а следовательно, снижаются затраты на подготовку сырья, промывку и нейтрализацию сточных вод. Кроме того, существенно снижается коррозия аппаратуры.

Преимущество гетерогенного алкилирования проявляется при ведении процесса в паровой фазе. Но для этого необходимо располагать катализатором, обладающим не только высокой активностью и стабильностью, но и способностью проводить переалкилирование полиалкилбензолов в моноалкилбензолы.

В последнее время успешно применяются в качестве катализаторов алкилирования бензола олефинами и спиртами синтетические цеолиты общей формулы $M_{x/n} \cdot Al_x \cdot Si_y \cdot O_{2(x+y)} \cdot zH_2O$ (M – металл, n – степень окисления металла, x – число атомов Al , y – число атомов Si ; z – число молекул воды). Кроме того, для этой цели пытаются использовать катионообменные смолы (катиониты), представляющие собой гетерополикислоты, состоящие из высокомолекулярной матрицы и катиногенных групп (чаще всего SO_3H , $COOH$, PO_3H_2 , AsO_3H_2). В большинстве случаев полимерной матрицей является полистирол, который подвергается, например, сульфированию.

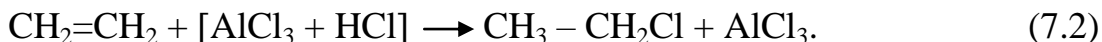
В промышленности из многочисленных катализаторов используют только те, которые позволяют получить большой суммарный эффект.

В рассматриваемом случае в качестве катализатора используется суспензия хлорида алюминия, так как $AlCl_3$ – единственный из известных катализаторов, обеспечивающий деалкилирование полиалкилбензолов в избытке бензола. Кроме того, хлорид алюминия достаточно дешев.

Алкилирование бензола пропиленом (этиленом) осуществляется в присутствии безводного хлорида алюминия.

Условия алкилирования в жидкой фазе для этилена и пропилена примерно одинаковы. $AlCl_3$ образует устойчивые комплексные соединения с исходным бензолом и с продуктами алкилирования. В процессе получения алкилбензолов непрерывно происходит разложение одних комплексов и образование новых.

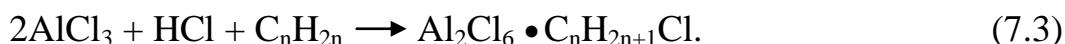
Изучение закономерностей алкилирования остаётся актуальной задачей, так как ещё не полностью ясен механизм этой реакции. В частности, ранее предполагали, что при применении катализатора $AlCl_3 + HCl$ в качестве промежуточного продукта образуются алкилгалогениды:



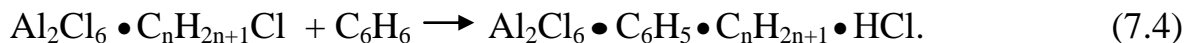
Недавно появилась другая гипотеза, где предполагается, что взаимодействие катализатора с олефинами происходит за счёт поляризации последних.

При использовании в качестве катализатора безводного AlCl_3 активатором служит HCl . Поэтому при проведении процесса алкилирования в реакционную зону вводится либо хлороводород, либо алкилхлориды, например хлорэтил, которые при взаимодействии с бензолом выделяют HCl . В некоторых случаях к катализатору добавляют незначительное количество водяного пара или воды, которые вызывают гидролиз хлорида алюминия с выделением HCl .

Первой стадией процесса является присоединение олефина к хлориду алюминия в присутствии хлорида водорода:

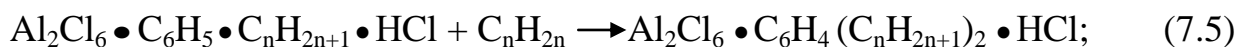


Затем присоединяется бензол и образуется тройной комплекс:

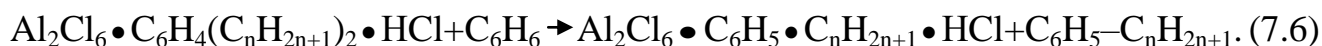


После образования тройного комплекса реакция протекает по следующей схеме:

а) присоединение олефина к комплексу



б) реакция обмена между комплексом и исходным углеводородом (бензолом) с образованием алкилбензола

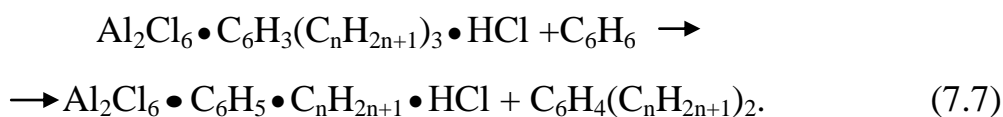


Все эти комплексы находятся в состоянии подвижного равновесия, т. е. алкильные радикалы непрерывно переходят из одного комплексного соединения в другое.

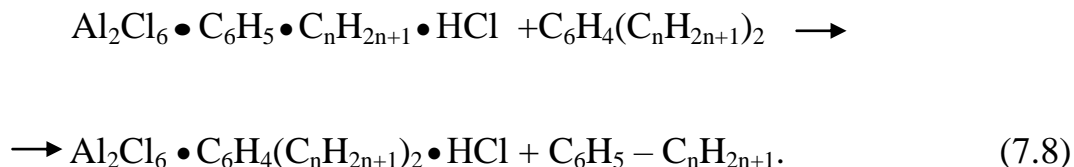
Хлорид алюминия может образовывать тройные комплексы не только с одним, но и с двумя, тремя, и т. д., алкильными радикалами:



В результате присоединения олефина образуются комплексы с еще большим числом алкильных радикалов, которые при обменной реакции с исходным углеводородом (бензолом) дают полиалкилбензолы (ПАБ):



Комплексы могут вступать в обменную реакцию не только с бензолом, но и с продуктами реакции, например с диалкилбензолами, и тогда происходит процесс деалкилирования:



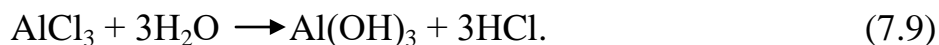
Чем больше концентрация алкильных радикалов в среде, окружающей комплекс, тем больше алкильных радикалов будет содержаться в комплексных соединениях HCl и тем больше будет образовываться полиалкилбензолов.

На практике основной процесс алкилирования совмещают с процессом деалкилирования. Поэтому в реактор алкилирования подают смесь бензола и полиалкилбензолов, а количество олефина соответственно уменьшают.

Большое влияние на состав образующихся продуктов оказывает мольное отношение бензола и олефина в реакционной смеси. Так, бензол и этилен, взятые в мольном соотношении 1:1, при 95 °С образуют алкилат, содержащий 51 % моноэтилбензола, 31 % полиэтилбензолов и 18 % бензола. Чтобы уменьшить возможность образования полиалкилбензолов, увеличивают долю вводимого бензола. Оптимальным считается отношение бензол: олефин 3:1–2:1. В этих условиях устанавливается равновесие между прямой реакцией алкилирования бензола и обратной реакцией деалкилирования полиалкилбензолов, при котором в реакционной массе (алкилате) содержится 30–32 % моноалкилбензола и 10–12 % ПАБ. Вводимый затем олефин расходуется только на образование моноалкилбензола, а количество ПАБ практически не увеличивается.

Реакция протекает при температуре ≤ 130 °С и давлении $\leq 0,4$ МПа. Тепловой эффект реакции алкилирования 1980 кДж /кг поглощенного пропилена.

Требования, предъявляемые к сырью алкилирования, во многом обусловлены свойствами катализатора реакции. Безводный AlCl_3 активно взаимодействует с водой, образуя гидроксид алюминия и хлористый водород:



Поэтому бензол и пропилен перед алкилированием тщательно высушивают. Осушку бензола от растворённой в нём воды осуществляют азеотропной ректификацией. Азеотропная осушка основана на свойстве некоторых жидких смесей, содержащих компоненты с ограниченной взаимной растворимостью, кипеть при температуре ниже температуры кипения легколетучего компонента.

При этом выделяется пар постоянного состава, после конденсации которого образуются два жидких слоя, представляющие собой насыщенные растворы одного компонента в другом. Количество выделяющегося пара зависит от состава пара и исходной смеси – когда один из компонентов почти полностью выкипит, кипение при данной температуре и выделение пара прекращаются.

Азеотропная смесь бензола с водой кипит при 69,25 °С (температура кипения бензола 80,1 °С). При этом отгоняется пар, содержащий 91,17 % бензола и 8,83 % (масс.) воды. После конденсации пара образуются два слоя: бензольный и водный. Бензольный слой возвращают на перегонку, а водный слой, очищенный от бензола, сливают в канализацию. После азеотропной осушки получают практически безводный бензол, содержащий 0,001–0,003 % воды.

Олефины предварительно очищают от сернистых соединений, которые образуют с хлоридом алюминия комплексные соединения, сульфиды и меркаптиты алюминия, вызывающие уменьшение активности катализатора.

Сероводород и меркаптаны удаляют из олефиновых фракций абсорбцией моноэтаноламином.

В качестве главных причин, снижающих выход целевых продуктов и способствующих протеканию побочных реакций, можно отметить следующие:

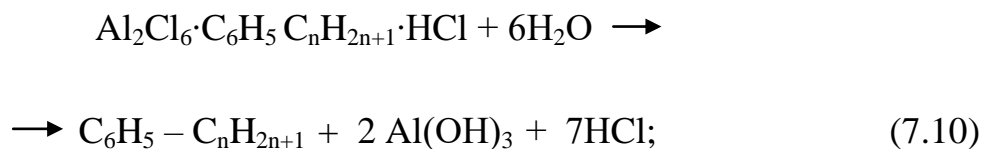
- недостаточная чистота исходного сырья и наличие примесей (приводят к дезактивации катализатора, затруднению выделения целевых продуктов из-за образования азеотропов или трудноразделимых смесей, к их накоплению в некоторых местах установки, что также может через некоторое время привести к ухудшению условий протекания процесса или качества продукта);

- изменение состава катализаторного комплекса (приводит к снижению селективности реакции, а в ряде случаев – к прекращению протекания реакции переалкилирования);

- образование прочных комплексов полиалкилароматических соединений с катализатором, что приводит к его дезактивации;

- изомеризационные превращения целевых продуктов реакции и превращение их в побочные продукты за счёт вторичных реакций (приводят к снижению селективности реакции).

Разложение катализаторного комплекса и нейтрализация реакционной массы производятся водой и щелочью и протекают по уравнениям:





7.2.2. Состав производства. Производство состоит из трех отделений:
цех И -14:

- приготовление катализаторного комплекса;
- алкилирование бензола пропиленом;
- отстой реакционной массы алкилирования (РМА);
- разложение катализаторного комплекса;
- нейтрализация РМА и отмывка её от щелочи;
- отстой РМА от воды;
- очистка абсорбционных газов (абгазов) от бензола и хлороводорода;
- очистка химстоков от органики;

цех И -15:

- азеотропная осушка бензола;
- ректификация РМА;

цех И -15а:

- промежуточный склад хранения бензола и продуктов производства.

Структурная схема производства представлена на рис. 7.1.

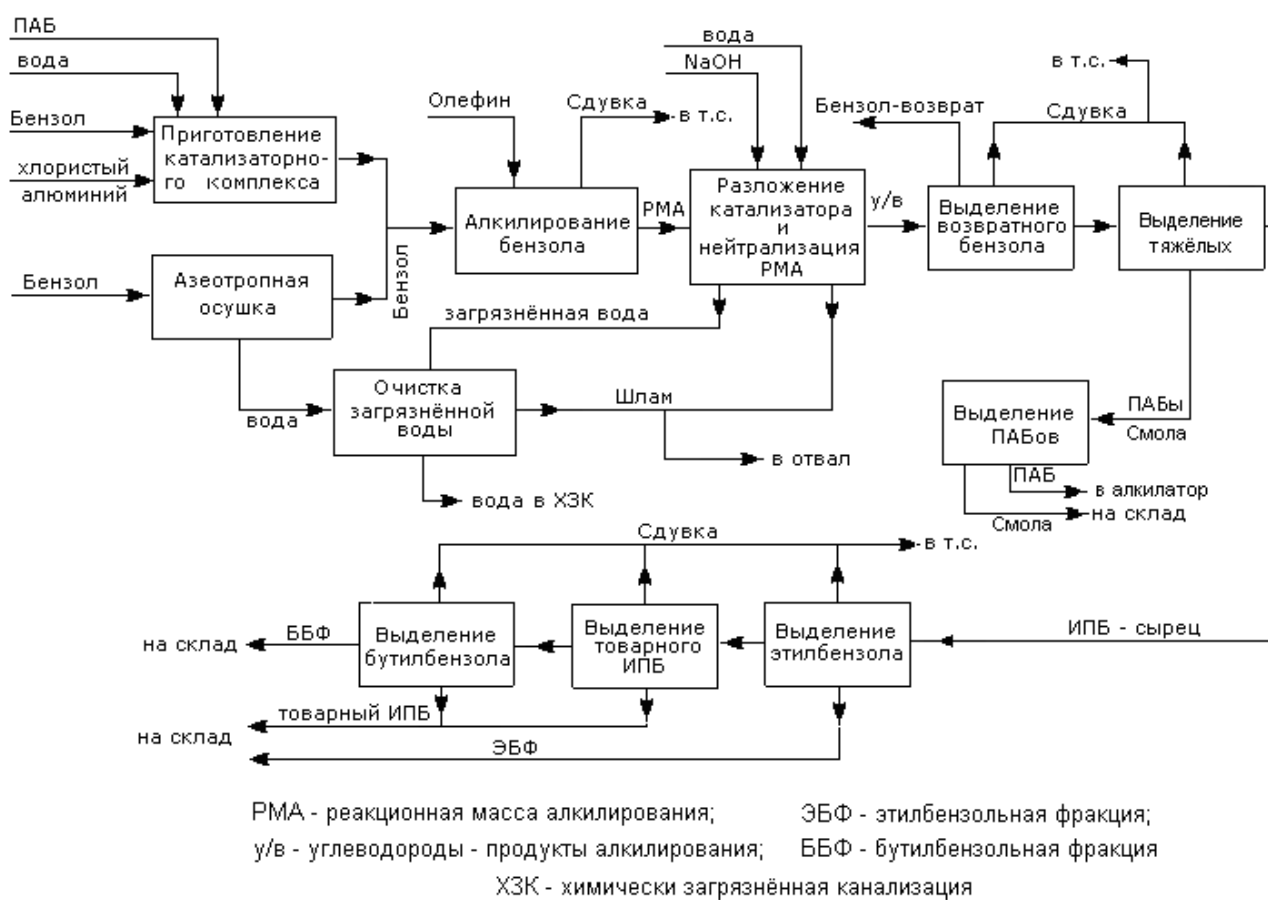


Рис. 7.1. Структурная схема производства изопропилбензола

7.2.3. Описание производственного процесса. Катализаторный комплекс готовят с использованием безводного хлорида алюминия, бензола и полиалкилбензолов. Для образования хлористого водорода в смесь добавляют ограниченное количество воды (не более 2 % от массы хлорида алюминия). Готовую суспензию перекачивают в реактор – алкилатор. Сюда же подают предварительно осушенную до содержания воды 0,0005 % жидкую смесь свежего и возвратного бензола и предварительно испарённый и подогретый пропилен. Бензол берут в избытке (мольное соотношение пропилен: бензол равно 1: 3).

Выделяющееся в процессе алкилирования тепло расходуется на испарение избытка бензола, пары которого вместе с инертами, поступающими с пропиленом, выводят из реактора и конденсируют в водяном конденсаторе. Получающийся конденсат самотёком возвращается в реактор, а газообразные примеси отправляют в производственную сеть. Степень превращения бензола не превышает 50 % (т. к. он находится в избытке), в то время как пропилен реагирует на 100 %. Продукты реакции в жидком виде вместе с катализаторным комплексом непрерывно отводят в отстойную зону, где отделяют катализаторный комплекс от углеводородов и возвращают в реактор. Углеводороды откачивают на разделение через систему очистки от остатков катализаторного комплекса и нейтрализации соляной кислоты. На стадии разделения продуктов реакции, называемых реакционной массой (РМ), выделяют непрореагировавший (возвратный) бензол и направляют его на смешение со свежим бензолом. Далее выделяют целевой продукт – изопропилбензол (ИПБ), полиалкилбензолы, возвращаемые в реактор, этилбензольную и бутилбензольную фракции, которые отправляют на склад.

7.2.4. Описание технологической схемы

Приготовление катализаторного комплекса (катализаторное отделение).

Катализаторный комплекс готовят в аппарате с мешалкой в следующей последовательности:

- подают расчётное количество осушенной бензольной шихты (смесь свежего и возвратного бензола) из ёмкости Е-3 насосом Н-4;
- загружают хлорид алюминия из расчета его концентрации в будущем комплексе 10 %;
- добавляют воду в количестве 1–2 % от массы загруженного хлорида алюминия;
- включают мешалку на 2–4 ч;
- готовую суспензию подают насосом Н-6 в алкилатор Р-7.

Бензол подвергается осушке азеотропной ректификацией. Содержание воды в осушенном бензоле не должно превышать 0,003 % масс.

Осушенная бензольная шихта (бензол с ПАБ) из куба колонны подается насосом на алкилирование. Содержание влаги в кубовой жидкости регистрируется в потоке анализатором типа «Прибой».

Алкилирование бензола (узел алкилирования) осуществляют в пустотелом реакторе Р-7 (рис. 7.2).

В алкилатор подают:

- осушенную бензольную шихту в соотношении бензол : пропилен, равном 3:1;
- пропан-пропиленовую фракцию в жидком виде через испаритель Т-1, обогреваемый паром 5 МПа, и сепаратор Е-2;
- свежий катализаторный комплекс (состав в табл. 7.1);
- возвратный катализаторный комплекс.

Таблица 7.1

Состав суспензии свежего катализатора

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Бензол	52,1
2	Этилбензол	0,004
3	Изопропилбензол	0,3
4	Полиалкилбензолы	25,7
5	Смолы	0,3
6	Хлорид алюминия	18
7	Хлористый этил	3,6
ИТОГО		100

Катализаторный комплекс из аппарата А-3 насосом Н-4 периодически подают в алкилатор Р-5, куда непрерывно подаётся осушенная бензольная шихта (смесь свежего и возвратного бензола) и газообразный пропилен через сепаратор Е-2 после испарения жидкого пропилена в подогревателе Т-1.

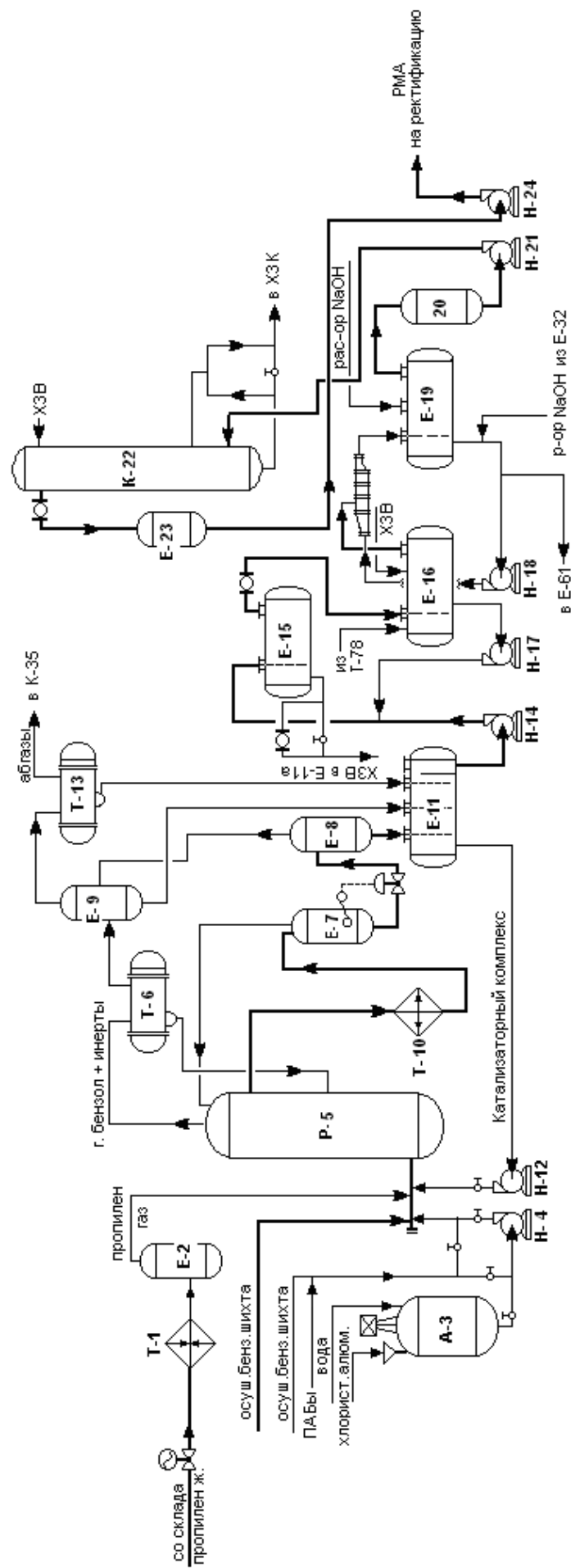


Рис. 7.2. Технологическая схема узла алкилирования

Технологический режим

Давление в реакторе, МПа.....	0,30
Температура, °С	125
Давление в сепараторе Е-15, МПа	0,08
Время пребывания РМ в алкиляторе, мин	35
Расход свежего катализатора, кг/ч.....	84
Массовая доля от расхода олефина	8:1

Олефин подают на алкилирование с коррекцией расхода по температуре в алкиляторе. Тепло реакции алкилирования отводят за счет испарения бензола в алкиляторе.

Пары бензола вместе с абгазами из алкилятора Р-5 поступают в конденсатор Т-6, где конденсируются промышленной водой.

Сконденсированный бензол возвращают в алкилятор, а абгазы через сепаратор Е-9 и охлаждаемый водой конденсатор Т-13 отправляют на утилизацию. Бензол из конденсатора Т-13 самотеком сливается в ёмкость Е-11.

Реакционная масса из реактора Р-5 непрерывно поступает в холодильник Т-10, где охлаждается промышленной водой. Состав РМ приведен в табл. 7.2.

Охлажденную РМ подают в сборник Е-7, после которого с давлением 0,4 МПа ее дросселируют до давления 0,18 МПа в сборнике Е-8. При этом выделяется небольшое количество бензола и пропана, которые из сепаратора Е-8 направляют в сепаратор Е-9 и затем – в конденсатор Т-13.

Таблица 7.2

Средний состав реакционной массы алкилирования, выводимой из реактора Р-5

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Пропилен	0,22
2	Гексан	1,10
3	Бензол	63,16
4	Толуол	0,06
5	Этилбензол	0,22
6	Изопропилбензол	25,76
7	н-Пропилбензол	0,09
8	<i>втор</i> -Бутилбензол	0,30
9	н-Бутилбензол	0,10
10	Полиалкилбензолы	5,27
11	Смолы	2,92
12	Хлористый водород	0,08
13	Хлорид алюминия	0,71
ИТОГО		100,00

Сконденсированный бензол из сепаратора Е-9 самотеком стекает в отстойник Е-11, где отделяется катализаторный комплекс. Отстоявшийся катализаторный комплекс возвращается насосом Н-12 в алкилатор Р-5.

Узел разложения катализаторного комплекса и нейтрализация РМ. Углеводороды с небольшим количеством катализатора, выносимого с РМ, из отстойника Е-11 насосом Н-14 подают в отстойник Е-15, где отделяют уносимый катализаторный комплекс.

В трубопровод реакционной массы перед отстойником подают воду. Расход воды выдерживают в отношении РМ : вода, равном 1 : 2.

В отстойнике происходит разложение водой унесённого катализаторного комплекса и отстой РМ от воды. Вода и гидроксид алюминия стекают в общий коллектор химстоков.

РМ с верха отстойника Е-15 самотеком подают в отстойник Е-16 для дополнительного отстоя от воды. Кроме того, в отстойник Е-16 принимают химзагрязнённую воду с промежуточного склада.

Воду из отстойника Е-16 насосом Н-17 откачивают в трубопровод РМ перед разлагателем Е-15.

Реакционная масса с верха отстойника Е-16 поступает в смеситель, куда одновременно насосом Н-18 подают раствор щелочи из отстойника Е-19. РМ и раствор щелочи перемешивают. При этом происходит нейтрализация РМ и отмывка её от фенолов. Соотношение РМ : раствор щелочи равно 1:1.

Далее смесь РМ со щелочью поступает в отстойник Е-19. Сюда же подают ПАБ из абсорберов и раствор щелочи из скрубберов.

Раствор щёлочи из отстойника Е-19 откачивают насосом Н-16 в смеситель, а избыток сбрасывают в резервуар-отстойник. Свежую щелочь подают на приём Н-18 из сборника с концентрацией 20–42 %.

РМ с верха отстойника Е-19 подают в сборник Е-20, откуда насосом Н-21 направляют в промывную колонну К-22, где ее отмывают от щелочи водой, подаваемой со склада.

Вода из промывной колонны К-22 стекает в общий коллектор химзагрязнённых стоков.

РМ из колонны К-22 стекает в сборник Е-23^а, откуда насосом Н-24 подается на промежуточный склад для отстоя от взвешенного гидроксида алюминия.

Отдувки направляют в линию абгазов из абсорберов и далее в сепараторы узла улавливания бензола из абгазов.

Суспензия гидроксида алюминия дополнительно обезвреживается в отпарной колонне и сливается в автоцистерну для вывоза в отвал.

Технологическая схема процесса выделения ИПБ-сырца представлена на рис. 7.3.

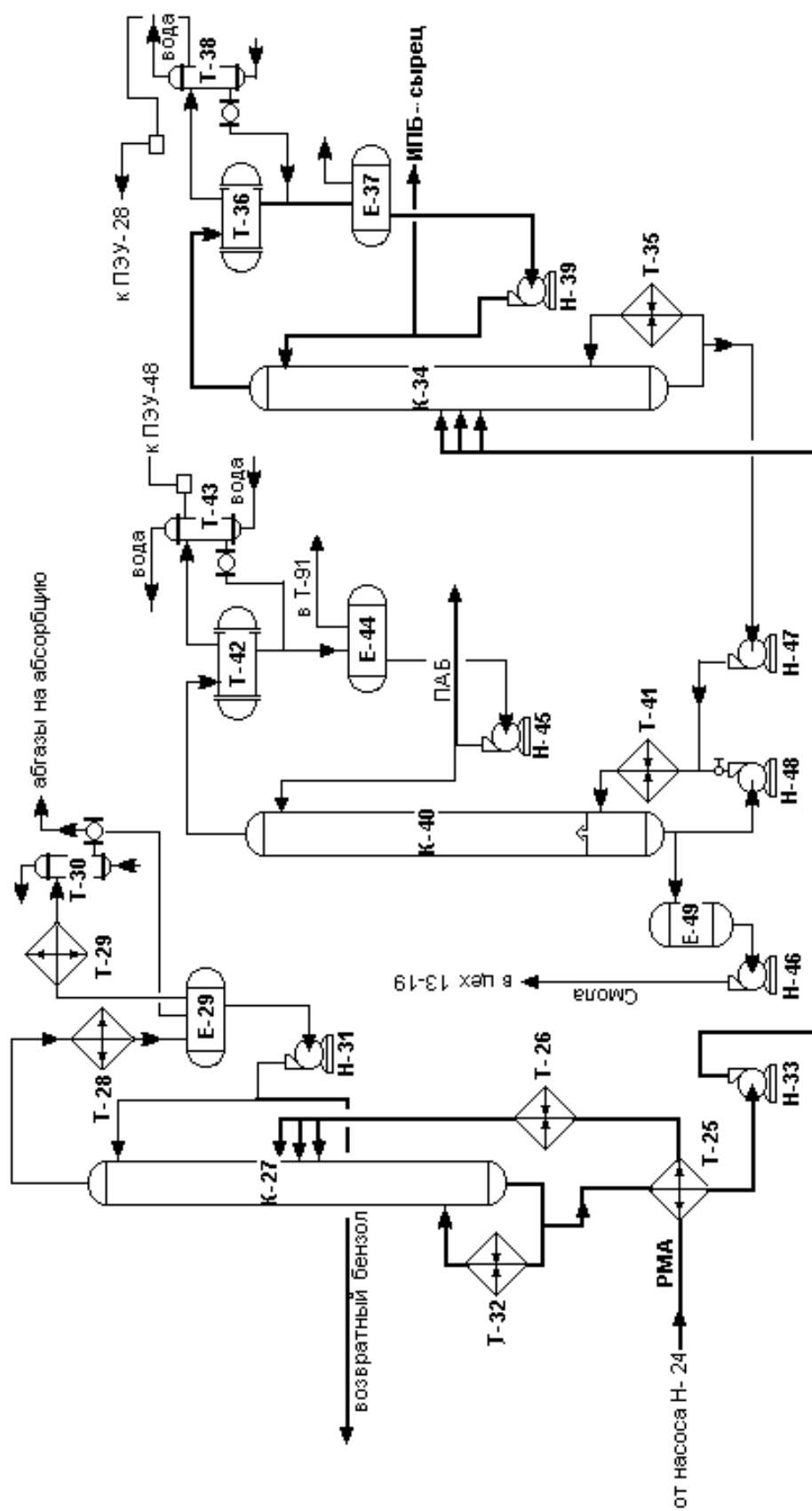


Рис. 7.3. Технологическая схема узла выделения ИПБ-сырца

Выделение бензола из РМ (узел колонны К-27)

Технологический режим

Температура верха, °С	80
Температура куба, °С	174
Давление верха, МПа	0,1
Давление куба, МПа	0,135
Флегмовое число	1,0

РМ со склада насосом подают через теплообменник Т-25 и подогреватель Т-26 в ректификационную колонну К-27 на одну из тарелок питания (24; 30; 36) в зависимости от состава РМА.

Усреднённый состав РМ приведен в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Состав реакционной массы, подаваемой на питание К-27

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Гексан	1,02
2	Бензол	63,87
3	Толуол	0,06
4	Этилбензол	0,22
5	Изопропилбензол	26,19
6	н-Пропилбензол	0,096
7	<i>втор</i> -Бутилбензол	0,32
8	н-Бутилбензол	0,10
9	Полиалкилбензолы	5,36
10	Смолы	2,774
ИТОГО		100,0

Теплообменник Т-25 обогревают кубовой жидкостью колонны, а подогреватель Т-11 обогревают паром давлением 0,6 МПа (125 °С). Подвод тепла в куб колонны осуществляют циркуляцией кубовой жидкости через кипятильник Т-32, обогреваемый паром с давлением 1,6 МПа.

Пары бензола с верха колонны К-27 подают в конденсатор Т-28 и Т-29. Несконденсированные пары поступают поочередно в конденсаторы и далее – на адсорбцию.

Конденсат из конденсаторов Т-28 и Т-29 стекает в Е-29, откуда его насосом Н-31 подают на орошение К-27, а избыток в виде возвратного бензола (рецикл) откачивают на алкилирование.

Конденсат из концевой холодильника сливают в Е-29. Для улавливания бензола отдувку из концевой конденсатора направляют в скруббер, орошаемый захлаженными ПАБ, подаваемыми с узла алкилирования. Далее через сепаратор отдувочные газы направляют на сжигание.

Кубовую жидкость колонны К-27 подают насосом Н-30 на питание колонны К-34.

Выделение изопропилбензола- сырца (колонна К-34).

Технологический режим

Температура верха, °С	94
Температура куба, °С.....	160
Остаточное давление верха, кПа.....	85
Остаточное давление куба, кПа	320
Флегмовое число.....	0,6

Остаток кубовой жидкости колонны К-27 подают в колонну К-34 на тарелки 16, 20 или 24 в зависимости от состава питания (табл. 7.4).

Таблица 7.4

Состав кубового продукта К-27, подаваемого на питание в К-34

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Этилбензол	0,22
2	Изопропилбензол	74,37
3	н-Пропилбензол	0,28
4	<i>втор</i> -Бутилбензол	0,91
5	н-Бутилбензол	0,29
6	Полиалкилбензолы	15,76
7	Смолы	8,16
ИТОГО		100,00

Подвод тепла в колонну осуществляют циркуляцией кубового продукта через кипятильник Т-35, обогреваемый паром с давлением 1,6 МПа.

Пары изопропилбензола-сырца с верха колонны К-34 подают в конденсатор Т-36, а отдувку из него направляют в конденсатор Т-38 и далее в топливную сеть. Оба конденсатора охлаждают промышленной водой.

Конденсат, представляющий собой изопропилбензол-сырец, из конденсаторов Т-36 и Т-38 сливают в емкость Е-37, отсюда насосом Н-39 часть его воз-

вращается в колонну К-34 в виде флегмы. Остальное его количество откачивают через промежуточный склад на узел выделения товарного ИПБ.

Отдувку из сборника Е-37 подают в концевой дефлегматор.

Вакуум в колонне создается парорезекционной установкой ПЭУ-28.

Кубовую жидкость колонны К-34, состоящую из ПАБ и смолы (табл. 7.5), насосом Н-47 подают на разделение в отгонную колонну К-40.

Выделение полиалкилбензолов (узел колонны К-40).

Технологический режим

Температура верха, °С 107

Температура куба, °С 170

Остаточное давление верха, кПа 39

Остаточное давление куба, кПа 79

Флегмовое число 0,5

Тепло в куб колонны К-40 подводят циркуляцией смолы через кипятильник Т-41, обогреваемый паром с давлением 1,6 МПа.

Пары ПАБ с верха колонны К-40 направляют в конденсатор Т-42. Несконденсированные пары подают в конденсатор Т-43 и далее через ПЭУ-48 в топливную сеть.

Таблица 7.5

Состав кубовой жидкости К-34 на питание колонны К-40

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Изопропилбензол	0,173
2	н-Пропилбензол	0,018
3	<i>втор</i> -Бутилбензол	3,621
4	н-Бутилбензол	1,168
5	Полиалкилбензолы	62,615
6	Смолы	32,405
ИТОГО		100

ПАБ из конденсаторов Т-42 и Т-43 стекают в сборник Е-44, оттуда насосом Н-45 их возвращают в колонну К-40 на орошение, а избыток откачивают на питание колонны азеотропной осушки бензола.

Кубовую жидкость колонны К-40 (смолу) подают в сборник Е-49 и периодически откачивают насосом Н-46 на склад (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Состав кубового продукта К-40

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Изопропилбензол	0,15
2	<i>втор</i> -Бутилбензол	0,74
3	н-Бутилбензол	0,17
4	Полиалкилбензолы	36,59
5	Смолы	62,35
ИТОГО		100,0

Технологическая схема процесса выделения товарного ИПБ представлена на рис. 7.4.

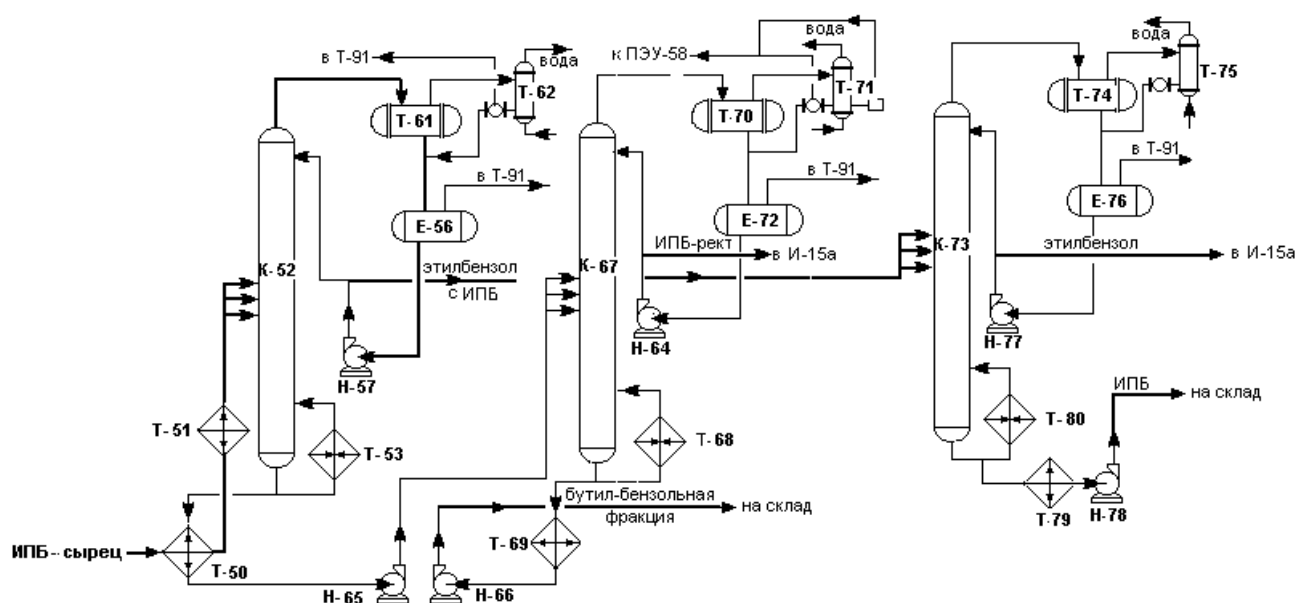


Рис. 7.4. Технологическая схема выделения товарного ИПБ

Выделение технического этилбензола (узел колонны К-52).

Технологический режим

Температура верха, °С	148
Температура куба, °С.....	162
Давление верха, МПа	0,1
Давление куба, МПа	0,14
Флегмовое число	6,5

Изопропилбензол-сырец (табл. 7.7) из отделения И-15а подают в колонну К-52, на одну из тарелок 28, 32, 36 через теплообменник Т-50, обогреваемый теплом кубовой жидкости колонны К-52, и подогреватель Т-51, обогреваемый паром с давлением 0,6 МПа.

Таблица 7.7

Состав фракции изопропилбензола-сырца на питание К-42

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Этилбензол	0,30
2	Изопропилбензол	99,33
3	н-Пропилбензол	0,37
ИТОГО		100

Тепло в колонну К-52 подводят циркуляцией кубовой жидкости через кипятильник Т-53, обогреваемый паром с давлением 1,4 МПа.

Пары этилбензольной фракции с верха колонны К-52 подают в Т-61, откуда несконденсированный газ отправляют в теплообменник Т-62 и далее в топливную сеть. Конденсат из конденсаторов Т-61 и Т-62 стекает в сборник Е-56, откуда насосом Н-57 частью откачивают в колонну К-52 в виде флегмы, а избыток по уровню в сборник Е-56 – на питание в колонну К-73. Питание колонны К-73 состоит на 98,55 % из ИПБ и на 1,45 % из этилбензола.

Отдувку из сборника Е-56 подают в концевой конденсатор Т-91. Кубовую жидкость колонны К-52 (ИПБ-сырец) охлаждают в теплообменнике Т-50 и насосом Н-65 подают в колонну К-67.

Выделение товарного изопропилбензола (узел колонны К-67).

Технологический режим

Температура верха, °С	116
Температура куба, °С	140
Остаточное давление верха, кПа	320
Остаточное давление куба, кПа	657
Флегмовое число	5

Подвод тепла в колонну К-67 осуществляют циркуляцией кубовой жидкости (ББФ) через кипятильник Т-68, обогреваемый паром давлением 1,4 МПа.

Пары изопропилбензола с верха колонны К-67 последовательно подают в дефлегматоры Т-70 и Т-71. Конденсат из дефлегматоров стекает в сборник Е-72, откуда его насосом Н-64 частично подают в колонну К-67 на орошение, а

остальную часть по уровню в Е-72 откачивают на склад в отделение И-15а как товарный продукт, содержащий 99,65 % ИПБ, 0,1 % этилбензола и 0,25 % других примесей.

Вакуум в колонне К-67 создается ПЭУ-58.

Кубовую жидкость К-67 (бутилбензольную фракцию) направляют в холодильник Т-69, охлаждаемый водой, а затем насосом Н-66 откачивают в отделение И-15а.

Извлечение изопропилбензола (узел колонны К-73).

Технологический режим:

Температура верха, °С	136
Температура куба, °С.....	163
Давление верха, МПа	0,1
Давление куба, МПа	0,13
Флегмовое число.....	16

Подвод тепла в куб К-73 осуществляют циркуляцией кубовой жидкости (ИПБ) через теплообменник Т-80, обогреваемый паром с давлением 1,4 МПа.

Пары этилбензола и легкой фракции с верха колонны направляют в конденсатор Т-74. Несконденсированные пары направляют в конденсатор второй ступени Т-75, отдувка из него уходит в конденсатор Т-91. Конденсат из конденсаторов Т-74 и Т-75 сливают в сборник Е-76, оттуда насосом Н-77 частично возвращают в колонну К-73 в виде флегмы, а остальную часть по уровню в сборнике перекачивают в отделение И-15а. Дистиллят колонны К-73 содержит 99,5 % этилбензола и 0,5 % ИПБ.

Отдувку из сборника Е-76 направляют в конденсатор Т-91.

Кубовую жидкость К-73 (ИПБ) через холодильник Т-77, охлаждаемый водой, откачивают насосом Н-78 в отделение И-15а в виде товарного ИПБ.

7.2.5. Особенности и недостатки производственного процесса

Особенности:

- повышенный выход целевого продукта за счёт переалкилирования ПАБ;
- высокая конверсия пропилена за один проход;
- достаточно высокая селективность;
- невысокое энергопотребление за счёт использования тепла реакции.

Недостатки:

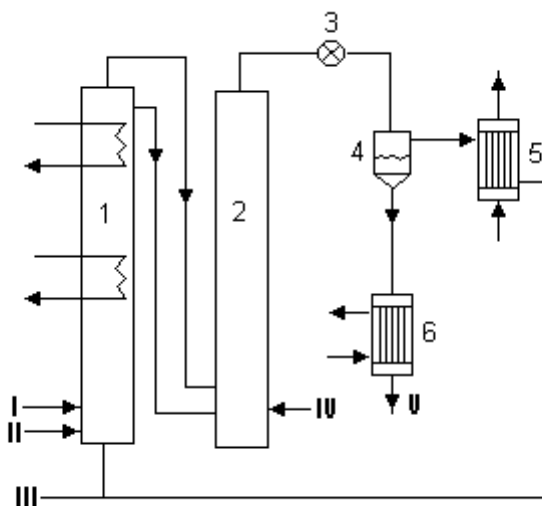
- низкая регенерируемость катализатора;
- высокоагрессивная среда каталитического комплекса;
- отсутствие контроля уровня раздела фаз в разделителе Е-17;

- отсутствие оперативного контроля уноса катализатора с углеводородами из разделителя Е-17;
- высокое потребление воды;
- недостаточная очистка химзагрязнённой воды от вредных примесей;
- неудовлетворительная утилизация алюминиевого шлама;
- нерациональная схема выделения целевого продукта;
- перегрев охлаждающей воды в конденсаторах колонн;
- высокий удельный расход энергоресурсов (тепло и холод).

В последние годы за рубежом получил распространение процесс фирмы «Mobil-Badger» (США), в котором используют катализатор на основе цеолитов. Эта технология применена на нескольких действующих установках получения этилбензола с единичной мощностью 335–465 тыс. тонн бензола в год. Процесс ведут при температуре 370–500 °С и давлении 1,4–2,8 МПа. По этой технологии образующиеся на стадии алкилирования ПАБ возвращают в узел алкилирования. Конверсия этилена равна 100 %, а выход этилбензола в расчёте на этилен достигает 98 %.

В отличие от процесса с использованием $AlCl_3$ в данном случае не протекают изомеризация и переалкилирование полиалкилбензолов, что понижает эффективность процесса.

Технология жидкофазного алкилирования фирмы «*Monsanto*» (США) позволяет устранить ряд недостатков описываемого процесса. Предложено использовать небольшое количество $AlCl_3$ (около 2 кг/кг алкилата) без его регенерации. При температуре 160–200 °С смолообразование низкое, но переалкилирование не протекает. Поэтому применяют второй реактор, если полиалкилбензолы не являются целевым продуктом. Технологическая схема процесса дана на рис. 7.5.



1 – алкилатор; 2 – переалкилатор; 3 – дроссель; 4 – сепаратор; 5, 6 – холодильники;
I – пропилен; II – хлорид алюминия; III – бензол; IV – полиалкилбензолы; V – алкилат

Рис. 7.5. Технологическая схема реакторного узла жидкофазного алкилирования (фирма «Monsanto»)

Основные показатели процесса:

Мольное соотношение бензол : пропилен	2,5:1,0
Температура, °С	70–90
Давление, МПа.....	0,1–0,5
Концентрация пропилена, % (об.)	35–80
Конверсия пропилена за один проход, % масс.....	99
Расход катализатора, кг/т.....	20
Выход изопропилбензола, кг/ м ³ · ч	150–250
Состав продукта, % масс:	
этилбензол.....	1–2
изопропилбензол	28–33
полиалкилбензолы, смолы.....	7–9

7.3. Дегидрирование изопропилбензола

7.3.1. Теоретические основы процесса. Основным промышленным способом получения стирола и α-метилстирола является дегидрирование этилбензола и изопропилбензола соответственно.

Дегидрирование этилбензола – обратимая реакция:



Равновесие этой реакции описывается уравнением изменения свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G = 29720 - 31,1T, \quad (7.13)$$

где T – температура процесса дегидрирования, К.

При прочих равных условиях снижение давления от атмосферного до 0,01 МПа позволяет увеличить степень превращения этилбензола с 25–30 до 70–80 %. Оптимальная температура реакции 600–630 °С. Дальнейшее повышение температуры хотя и ускоряет процесс, но одновременно способствует распаду этилбензола и стирола с образованием толуола, бензола и смолообразных продуктов. Стирол образуется и при термическом дегидрировании этилбензола. Однако в этом случае выход стирола не превышает 50–55 %. Применение катализаторов увеличивает выход стирола до 90 % и более.

Для снижения парциального давления паров этилбензола в систему вводят водяной пар из расчёта 1,2–2,6 кг на 1 кг этилбензола. В табл. 7.8 приведены расчётные данные о зависимости степени конверсии этилбензола от температуры при различном разбавлении его водяным паром.

Таблица 7.8

Степень конверсии этилбензола при разной температуре

Температура, °С	Константа равновесия, K_p	Степень конверсии этилбензола при разбавлении его водяным паром, моль/моль этилбензола, %				
		0	16	18	19	20
520	0,034	18	54	55	56	57
540	0,056	23	62	68	68	69
560	0,089	29	70	71	72	73
580	0,135	35	76	77	78	79
600	0,199	41	82	83	84	85
620	0,295	48	86	87	88	89
640	0,432	55	90	90	91	91

Активными катализаторами процесса дегидрирования являются смеси оксидов на основе ZnO или Fe_2O_3 . Широкое применение в качестве промышленного катализатора получил *стирол-контакт* следующего состава, % масс.:

ZnO 79,5; CaO 5,0;
 MgO 5,5; K_2SO_4 2,5;
 Al_2O_3 5,0; $K_2Cr_2O_7$ 2,5.

В последнее время применяют в основном железооксидные катализаторы. Катализатор *K-22* имеет состав, % масс.: Fe_2O_3 – 55–80; Cr_2O_3 – 2–2,5; K_2CO_3 – 15–35. Катализатор *K-24* содержит компоненты, % масс.: Fe_2O_3 – 66–70; Cr_2O_3 – 7–8; K_2CO_3 – 19–20; ZnO – 2,4–3,0; K_2SiO_3 – 2,0–2,6.

Эти катализаторы являются саморегенерирующимися и принудительная регенерация их производится редко (табл. 7.9).

Таблица 7.9

Эксплуатационные показатели оксидных катализаторов

Наименование	Железный катализатор	Цинковый катализатор
Насыпная плотность, $кг/м^3$	1000	1200
Срок жизни, ч	3240	8000
Соотношение этилбензол: водяной пар, моль/моль	1:18	1:8
Температура реакции, °С	590	620
Степень конверсии этилбензола, %	40	40
Выход стирола, мол. %	90	90
Производительность, $кг/кг$ катализатора	583	624
Доля стоимости катализатора в стоимости продукта, %	0,42	0,73

В промышленности дегидрирование этилбензола и изопропилбензола проводят в трубчатых и шахтных адиабатических реакторах.

В трубчатом реакторе катализатор загружается в трубы из хромоникелевой стали, диаметр которых обычно не превышает 200 мм. Внутренняя поверхность труб покрывается сплавом, состоящим из 98 % меди и 2 % марганца.

Процесс проводят при температуре около 600 °С. Трубы обогревают дымовыми газами, проходящими в межтрубном пространстве. Дегидрирование проводят в присутствии *водяного пара* (соотношение этилбензол : водяной пар равно 1:2). Время контакта 0,6 с. Реакционная смесь имеет примерный состав, %:

бензол.....	0,8;	стирол.....	36,4;
толуол.....	1,1;	изопропилбензол.....	0,8;
этилбензол.....	60,0;	высококипящие вещества.....	0,9.

Кроме того, в результате свободнорадикальных реакций, протекающих в пространстве между зёрнами катализатора, образуются изопропилбензол и α-метилстирол, следы бутилбензола, дифенилэтан и стильбен (C₆H₅CH=CHC₆H₅). Выход стирола составляет более 90 % на прореагировавший этилбензол. За один проход через контактную массу превращается в стирол 40 % этилбензола.

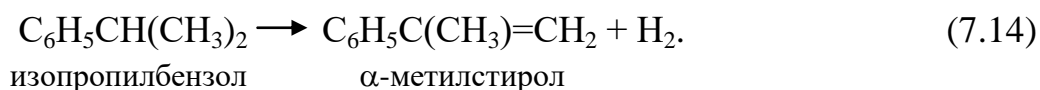
После конденсации парообразных углеводородов образующаяся жидкость (печное масло) отделяется от газов, имеющих следующий состав масс. %: CH₄ – 1,5–2,5; H₂ – 85–88; C₂H₄ – 0,4–0,8; CO₂ – 6–10.

Ко второму типу реакторов относятся шахтные адиабатические реакторы.

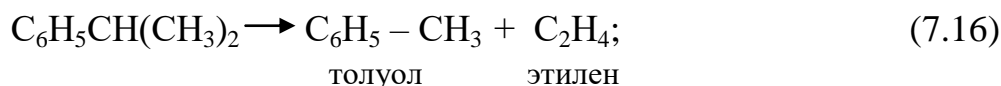
К достоинствам адиабатического реактора можно отнести простоту конструкции и высокую производительность. Основные недостатки:

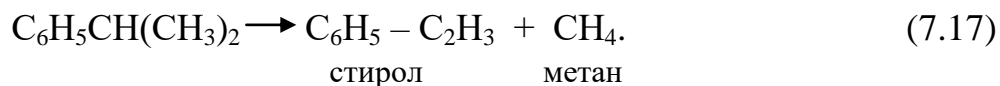
- большой расход пара (разбавителя и теплоносителя);
- значительный перепад температур по высоте реактора;
- пониженные конверсия и выход в сравнении с трубчатым;
- неравномерное распределение потока паровой смеси по сечению аппарата.

Получение α-метилстирола дегидрированием изопропилбензола (кумола) во многом аналогично производству стирола через этилбензол.



Наряду с основной реакцией протекают побочные реакции с образованием бензола, толуола, стирола, пропилена и этилена:





Реакция дегидрирования является эндотермической ($\Delta H = 117$ кДж/моль).

Дегидрирование ИПБ ведут в адиабатическом реакторе шахтного типа на катализаторах марок КМС, К-28МХ, К-22, К-24 в токе перегретого водяного пара при температуре 540–620 °С и давлении до 0,065 МПа. Степень превращения ИПБ при этих условиях колеблется от 80 до 98 % (табл. 7.10).

Таблица 7.10

Степень конверсии ИПБ при разной температуре

Температура, °С	Константа равновесия K_p	Степень конверсии ИПБ, %				
		без добавки водяного пара	отношение водяной пар : ИПБ, моль/моль			
			10	16	18	20
480	0,180	39	39	80	81	88
500	0,300	48	83	86	87	88
520	0,460	56	87	90	91	92
540	0,700	64	90	93	94	92
560	1,060	72	93	95	96	94
580	1,549	78	96	97	97	96
600	2,239	83	97	98	98	97
620	3,200	87	98	98	99	98
640	4,366	90	98	99	99	99

При использовании железохромового катализатора хорошие результаты при дегидрировании ИПБ получаются при температуре 530 °С, объёмной скорости 0,5 ч⁻¹ и массовом соотношении ИПБ : водяной пар, равном 1:3.

7.3.2. Состав производства. В состав производства входят отделения:

- дегидрирования изопропилбензола (М-1);
- ректификации метилстирола (М-2);
- промежуточный склад (М-3).

Графически стадии производства представлены на рис. 7.6.

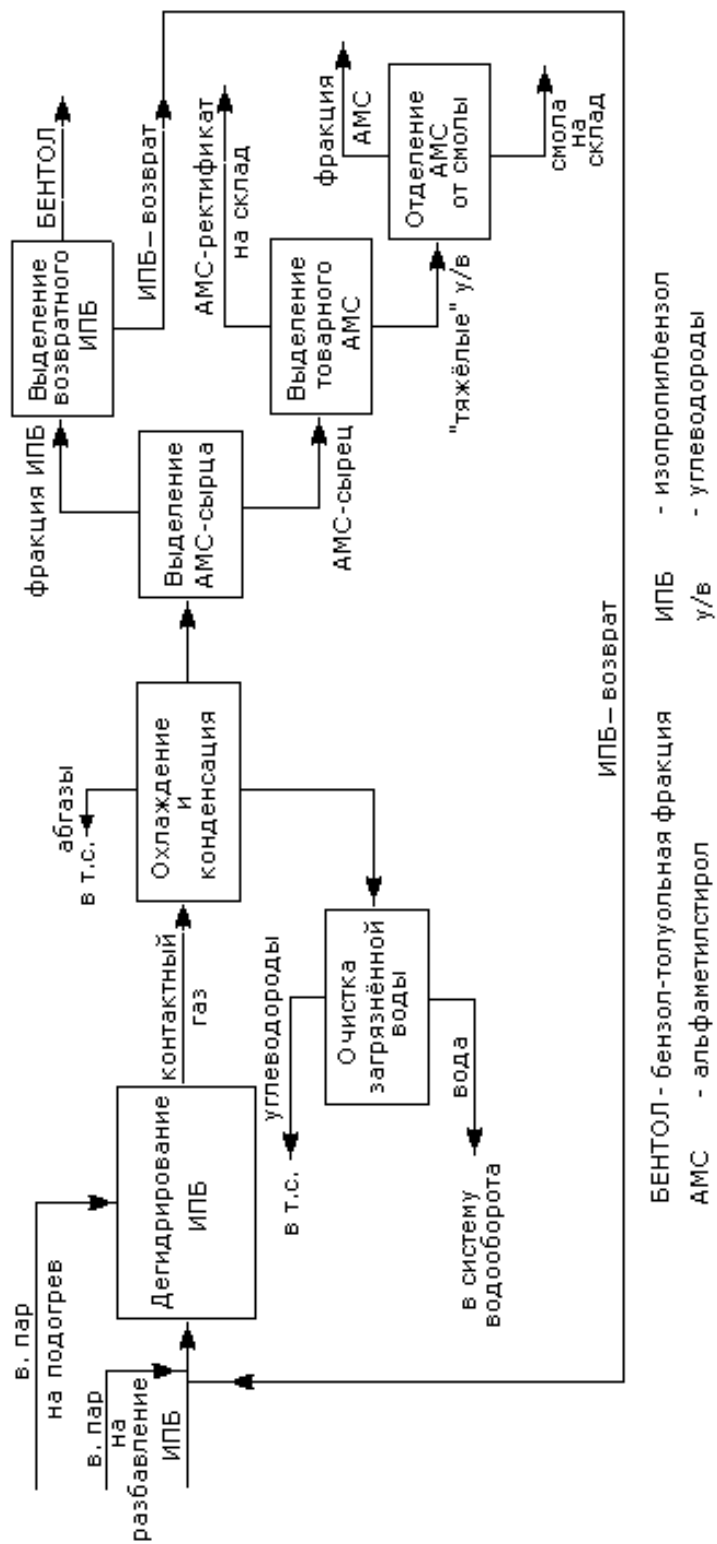


Рис. 7.6. Структурная схема производства альфаметилстирола (АМС)

7.3.3. Описание производственного процесса. Дегидрирование ИПБ проводят в реакторе с поглощением энергии, которую подводят в систему с перегретым паром. Перегрев пара ведут в пароперегревательной печи до 675 °С. Количество поступающего на печь пара держат из расчета, что конечное соотношение ИПБ и пара должно быть 1:3 по массе. Обогрев печи производится топливным газом. Полученный в цехе несконденсированный газ и абгазы производства ИПБ (цех И-15) также подают в печь на сжигание. Смесь ИПБ и водяного пара на входе в контактный аппарат имеет температуру 590 °С. За счет эндотермической реакции дегидрирования и теплопотерь температура выходящего контактного газа понижается до 548 °С. Избыточное тепло контактного газа используют в перегревателе шихты Т-3 и в испарителе Т-4, для разбавления и испарения ИПБ, перегрева смеси пар – изопропилбензол. Температура контактного газа на выходе из пароперегревателя составляет 412 °С, после испарителя Т-4 – 347 °С. Продукты реакции представляют собой смесь углеводов и водяного пара (табл. 7.11).

Таблица 7.11

Количество и состав контактного газа

№ п/п	Наименование	кг/ч	кмоль/ч	% масс.	% мол.
1	Водород	51,7	25,845	0,21	2,260
2	Метан	13,3	0,828	0,05	0,072
3	Этилен	4,0	0,142	0,02	0,012
4	Пропилен	7,1	0,170	0,03	0,015
5	Углекислый газ	43,7	0,994	0,17	0,090
6	Бензол	13,3	0,170	0,05	0,015
7	Толуол	13,3	0,144	0,05	0,120
8	Этилбензол	23,8	0,225	0,09	0,020
9	Стирол	67,6	0,650	0,26	0,057
10	Альфа-метилстирол	2 449,8	20,760	9,56	1,810
11	Изопропилбензол	3 722,1	31,017	14,53	2,704
12	Смола	13,3	0,052	0,05	0,004
ИТОГО		6 436,7	81,088	25,12	7,080
13	Водяной пар	19 181,2	1 065,600	74,88	92,92
ВСЕГО		25 617,9	1 146,099	100,00	100,00

Конверсия изопропилбензола за один проход составляет около 85 %, при этом образуется углеводородная смесь, содержащая до 92 % целевого продукта (табл. 7.12).

Таблица 7.12

Баланс изопропилбензола (ИПБ)

№ п/п	Наименование	% масс. от превращенного ИПБ
1	Водород	1,80
2	Метан	0,50
3	Этилен	0,15
4	Пропилен	0,27
5	Углекислый газ	0,45
6	Бензол	0,50
7	Толуол	0,50
8	Этилбензол	0,90
9	Стирол	2,25
10	Альфаметилстирол	92,00
11	Смола	0,50
12	Углерод	0,18
13	ИТОГО	100,00

Продукты реакции (контактный газ) направляют на утилизацию избытка тепла, охлаждение и конденсацию. Неконденсируемые углеводороды (абгазы) отводят в топливную сеть, отделяемую воду очищают от углеводородов и отправляют в систему водооборота, а жидкие продукты реакции (печное масло) – на стадию разделения. На этой стадии из масла выделяют непрореагировавший ИПБ, который возвращают в процесс. Бензол-толуольную смесь (бентол) и высокомолекулярные соединения (смолу) отправляют на склад. Целевой продукт (альфаметилстирол) выделяют в виде сырца и очищают в ректификационной колонне, после чего отводят на товарный склад.

7.3.4. Описание технологической схемы (рис. 7.7). *Перегрев водяного пара, дегидрирование ИПБ и охлаждение продуктов реакции.* Углеводородную шихту (смесь свежего и возвратного ИПБ) подают со склада через подогреватель Т-80а в смесительную камеру испарителя Т-4. Испарение осуществляется в токе водяного пара, что снижает температуру кипения ИПБ со 152 до 120 °С. Количество водяного пара составляет 50 % от изопропилбензольной шихты.

Испарение в испарителе Т-4 осуществляют за счет тепла контактного газа, поступающего из перегревателя Т-3/1. Шихту, испарённую и перегретую до 180 °С, из испарителя Т-4 подают в межтрубное пространство перегревателя шихты Т-3/1, где нагревают до 490 °С теплом контактного газа, поступающего в трубки перегревателя из реактора Р-2. Перегретые пары шихты ИПБ из перегревателя Т-3 подают в смесительную камеру контактного аппарата Р-2, где смешивают с перегретым паром. Перегрев пара осуществляют в пароперегревательной печи ППП-1 до 675 °С.

Далее тепло контактного газа используют для получения водяного пара с давлением 0,5 МПа в котле-утилизаторе Т-5, питанием которого является паровой конденсат из сборника Е-6, подаваемый насосом Н-7. Вторичный водяной пар поступает в цеховую сеть, а охлаждённый до 180 °С контактный газ – в конденсатор Т-8, где происходят охлаждение и конденсация основного количества водяного пара и паров тяжёлых углеводородов. Охлаждение производят водой. Несконденсированные пары после конденсатора Т-8 поступают в конденсатор Т-10, в него также подают абгаз (табл. 7.13) из М-2 после конденсатора Т-84 одноступенчатым эжектором Н-10а. Конденсат объединяют с конденсатом из конденсатора Т-8.

Несконденсированный газ, состав которого представлен в табл. 7.13, после Т-10 подают в сепаратор Е-21, затем отправляют на сжигание в печь П-1.

Для предотвращения завывшения давления в системах дегидрирования (их всего три) предусмотрен гидрозатвор Е-20.

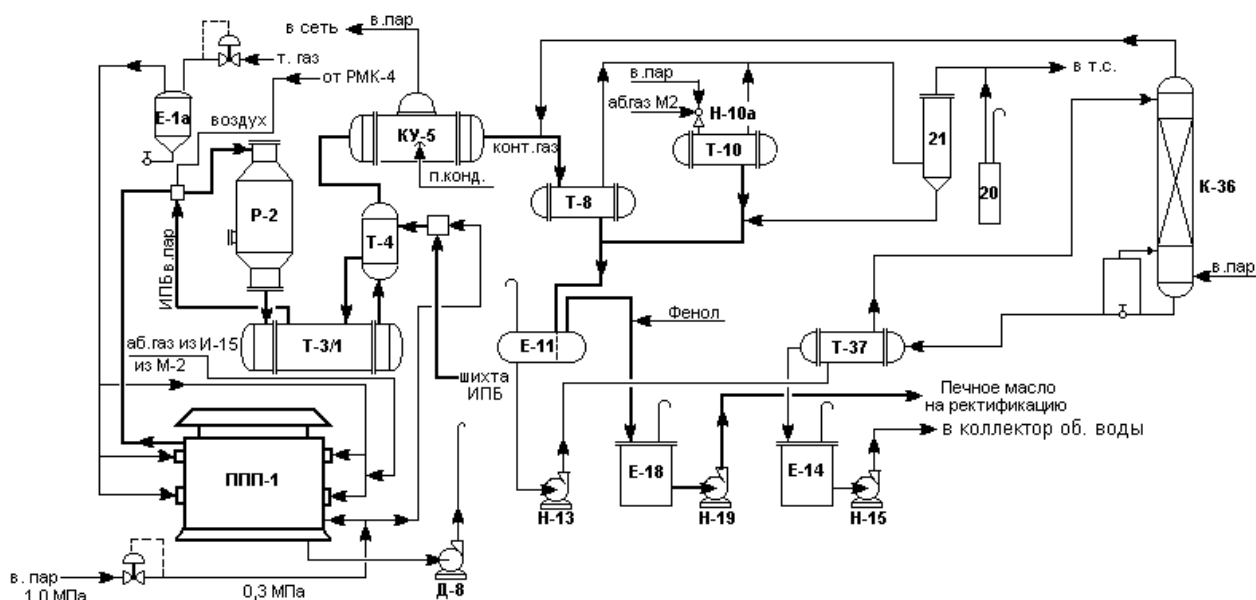


Рис. 7.7. Технологическая схема дегидрирования ИПБ

Таблица 7.13

Количественный и компонентный состав абгазов на сжигание

№ п/п	Наименование	кг/ч	кмоль/ч	% мол.
1	Водород	51,7	25,845	91,600
2	Метан	13,3	0,8280	2,900
3	Этилен	4,0	0,1420	0,500
4	Пропилен	7,1	0,1700	0,600
5	Углекислый газ	43,7	0,9940	3,530
6	Бензол	1,3	0,0160	0,155
7	Толуол	0,5	0,0050	
8	Этилбензол	0,1	0,0003	
9	Стирол	0,2	0,0018	
10	Альфаметилстирол	0,6	0,0044	
11	Изопропилбензол	2,9	0,0023	
ИТОГО		125,4	28,0295	99,285
14	Водяной пар	3,5	0,2000	0,715
ВСЕГО		128,9	28,2295	100,00

Конденсат из конденсаторов Т-8 и Т-10 сливается самотеком в разделитель Е-11, где образуются два слоя:

– углеводородный (верхний) направляют в аппарат с мешалкой А-17, где его перемешивают с дозированным количеством ингибитора (*гидрохиноном*) и далее направляют в сборник Е-18;

– водный слой (нижний) из сборника Е-11 откачивают насосом Н-13 через фильтр Ф-16 в отпарную колонну К-36.

Углеводороды (печное масло), состав которых приведен в табл. 7.14, из сборника Е-18 откачивают насосом Н-19 на склад в ёмкость Е-5 отделения М-3.

Таблица 7.14

Количественный и компонентный состав печного масла

№ п/п	Наименование	Кг/ч	% масс.	Кмоль/ч	% мол.
1	Бензол	12,0	0,19	0,154	0,29
2	Толуол	12,3	0,21	0,139	0,25
3	Этилбензол	23,7	0,38	0,225	0,43
4	Бутилбензолы	13,7	0,22	0,102	0,19
5	Стирол	67,4	1,08	0,648	1,24
6	Альфаметилстирол	2 401,0	38,48	20,347	38,78
7	Изопропилбензол	3 695,3	59,23	30,795	58,70
8	Смола	13,3	0,21	0,052	0,12
9	ИТОГО	6 239,2	100,00	52,462	100,00

Отпарка углеводородов из подсмольной воды (узел К-36, рис. 7.8).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,01
Давление в кубе, МПа	0,025
Температура верха, °С	100
Температура куба, °С	102

Подсмольную воду, содержащую 99,96 % воды и 0,04 % альфаметилстирола, из сборника Е-11 откачивают насосом Н-13 в теплообменник Т-37, где нагревают кубовым продуктом колонны К-36 до температуры 85–90 °С, а затем подают на извлечение углеводородов в насадочную отпарную колонну К-36.

Нагрев отпарной колонны ведут острым паром с давлением 0,4 МПа. Пары с верха колонны отправляют с температурой 100 °С на конденсацию в конденсатор Т-8. Очищенную воду из куба колонны К-36 подают в трубное пространство Т-37, где охлаждают до 50 °С и сливают в сборник Е-14, а оттуда насосом Н-15 откачивают в водяной коллектор.

Углеводородный конденсат со склада центробежным насосом подают в теплообменник Т-11, где подогревают теплом кубового продукта колонны К-2₂ (возвратный ИПБ), затем в подогреватель Т-30, где подогрев его ведут паровым конденсатом, и далее подают на одну из тарелок (17; 20; 23; 26; 30; 32) колонны К-32₂.

Выделение альфаметилстирола-сырца (узел колонны К-32, рис. 7.8).

Технологический режим

<u>К-32₂</u>	
давление верха, МПа	0,01
давление в кубе, МПа	0,025
температура верха, °С	70
температура куба, °С	120
флегмовое число	4
число тарелок, шт.	60
<u>К-32₁</u>	
давление верха, МПа	0,01
давление в кубе, МПа	0,025
температура верха, °С	100
температура 5-й тарелки, °С	135
температура куба, °С	138
число тарелок, шт.	60

Узел состоит из двух колонн К-32₁ и К-32₂, работающих последовательно как одна разрезная колонна: кубовая жидкость колонны К-32₂ является питанием колонны К-32₁, а дистиллят колонны К-32₁ подают в куб К-32₂. Колонну 32₂ обогревают водяным паром в кипятильнике Т-33₂.

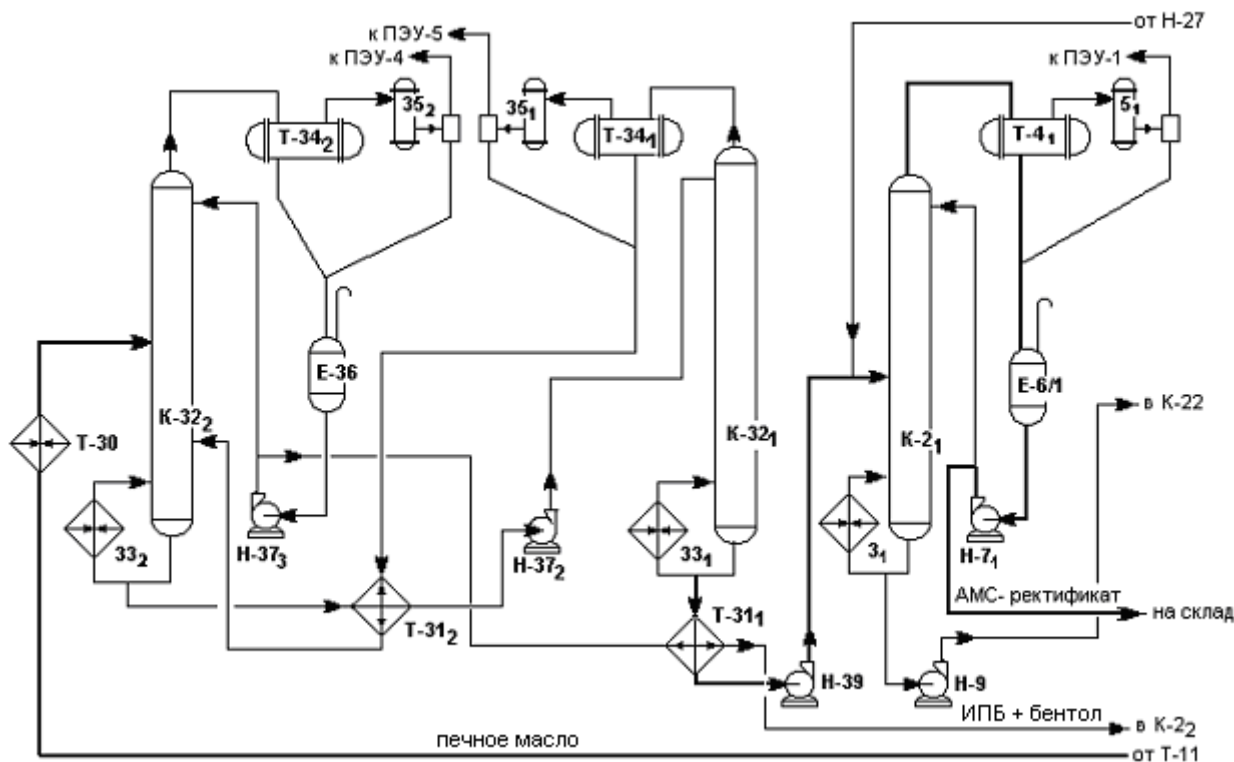


Рис. 7.8. Технологическая схема выделения товарного АМС

Пары с верха колонны К-32₂ конденсируют в теплообменнике Т-34₂, охлаждаемом водой, и в дополнительном конденсаторе Т-35₂, охлаждаемом захлажденной водой. Конденсат стекает в сборник Е-36, откуда его насосом Н-37₃ откачивают частично в качестве флегмы в колонну К-32₂, а остальную часть подают на питание К-2₂ через межтрубное пространство теплообменника Т-31₁. Кубовую жидкость К-32₂ охлаждают в теплообменнике Т-31₂ и насосом Н-37₁ подают в качестве питания на верх колонны К-32₁.

Подвод тепла в куб колонны ведут путем циркуляции части кубовой жидкости колонны через кипятильник Т-33₁, обогреваемый водяным паром.

Пары с верха колонны направляют в конденсатор Т-34₁, где конденсируют промоторной водой, и в Т-35₁, охлаждаемый захлажденной водой. Конденсат самотеком сливается в куб К-32₂, который предварительно нагревают в теплообменнике Т-31₂ кубовой жидкостью К-32₂. Кубовую жидкость К-32₁ (альфаметилстирол-сырец) после холодильника Т-31 насосом Н-39 подают в ректификационную колонну К-2₁.

Выделение товарного альфаметилстирола (узел колонны К-2₁, рис. 7.8).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,01
Давление в кубе, МПа	0,025
Температура верха, °С	100
Температура 10-й тарелки, °С	133
Температура куба, °С	135
Флегмовое число	12

α -Метилстирол-сырец подают на 5-ю тарелку К-2₁. Тепло в куб колонны подают с помощью кипятильника Т-3₁. Пары α -метилстирола с верха колонны К-2₂ подают в конденсаторы Т-4₂ и Т-5₂ последовательно. Конденсат стекает в сборник Е-6₁, оттуда насосами Н-7₂ частично подают в колонну в виде флегмы, а остальную часть откачивают на склад в качестве *товарного продукта*.

Кубовую жидкость колонны (смолу и альфаметилстирол) насосами Н-9 подают на 10-ю тарелку К-22 (рис. 7.9).

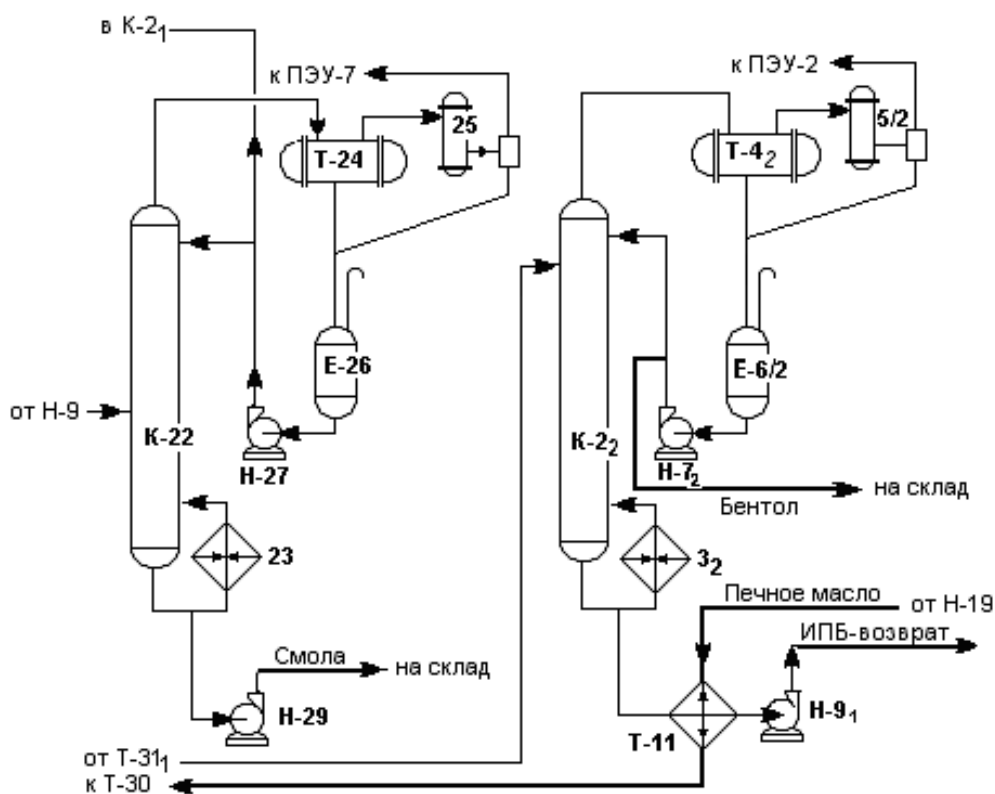


Рис. 7.9. Принципиальная технологическая схема выделения возвратного ИПБ

Отгонка альфаметилстирола от смолы (узел колонны К-22)

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,01
Давление в кубе, МПа	0,025
Температура верха, °С	100
Температура куба, °С	140
Флегмовое число	10

Тепло в куб колонны подают с помощью кипятильника Т-23. Пары альфаметилстирола с верха колонны поступают последовательно в конденсаторы Т-24 и Т-25. Конденсат стекает в емкость Е-26, оттуда его насосом Н-27 откачивают частью в колонну К-22 в виде флегмы, а остаток подают на склад. Кубовую жидкость (смола) отводят в выносной куб, оттуда насосом Н-29 откачивают на склад.

Выделение непрореагировавшего (возвратного) изопропилбензола (узел колонны К-2₂, рис. 7.9).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,01
Давление в кубе, МПа	0,025
Температура верха, °С	100
Температура 10-й тарелки, °С	135
Температура куба, °С	138
Флегмовое число	15

Фракцию возвратного ИПБ из сборника Е-36 насосами Н-37_{3,4} подают в колонну К-2₂. Колонну нагревают водяным паром, подаваемым в кипятильник Т-3₂. Пары с верха колонны подают в конденсатор Т-4₂, охлаждаемый промоборотной водой, затем в конденсатор Т-5₂, охлаждаемый захлажденной водой. Конденсат (бензол) сливают в сборник Е-6₂, оттуда насосами Н-7₂ подают на флегму в колонну, а остальную часть отправляют на промежуточный резервуар. Кубовую жидкость К-2₂ (возвратный ИПБ) подают в теплообменник Т-11, оттуда насосами Н-9₁ откачивают на склад.

Ректификацию в колоннах К-2_{1,2}; К-22; К-32_{1,2} ведут под вакуумом, который создают парожекционными установками ПЭУ. Воду из конденсаторов ПЭУ подают в отстойник Е-68. Отстоявшуюся от углеводородов воду с низа отстойника насосом прокачивают через водяной холодильник и вновь возвращают в конденсаторы смешения ПЭУ. Несконденсированные пары всех ПЭУ поступают в конденсатор, охлаждаемый захлажденной водой. Конденсат сливают в сборник Е-68, а абгазы направляют в пароперегревательную печь ППП-1 на сжигание.

7.3.5. Особенности и недостатки технологического процесса

Особенности:

- дегидрирование происходит с поглощением тепла при достаточно высокой температуре;
- использование рецикла сырья – ИПБ;
- в рецикле ИПБ, возвращаемого на дегидрирование, накапливается *n*-пропилбензол, что приводит к периодическому проскоку его в товарный продукт;
- наличие стадии рекуперации тепла продуктов реакции при их суммарном эндотермическом эффекте;
- основными примесями, определяющими чистоту товарного альфаметилстирола, являются *n*-пропилбензол и бутилбензолы.

Недостатки:

- технологической схемой ректификации не предусмотрен постоянный вывод *n*-пропилбензола;
- систематическое загрязнение теплообменного оборудования на стадии утилизации тепла смолистыми веществами;
- высокие теплотери при транспортировке перегретого пара и продуктов реакции с высокой температурой;
- низкий уровень автоматизации производственного процесса.

Контрольные вопросы

1. Дайте краткую характеристику углеводородам: стирулу и альфаметилстирулу. В чём их сходство и различие?
2. Что вы знаете об алкилировании бензола? Какого типа катализаторы наиболее широко используют при алкилировании бензола низшими олефинами?
3. Расскажите о механизме жидкофазного алкилирования бензола пропиленом. Что такое полиалкилбензолы? Какую роль они играют в процессе?
4. Какое влияние на процесс алкилирования бензола пропиленом оказывает соотношение бензол: пропилен? Какое соотношение считается оптимальным?
5. Расскажите о процессе осушки бензола азеотропной ректификацией.
6. Требования к качеству сырья для жидкофазного алкилирования бензола с применением хлорида алюминия в качестве катализатора.
7. Структурная схема производства изопропилбензола. Описание производственного процесса.
8. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии алкилирования.
9. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии осушки бензола.

10. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии выделения возвратного бензола.
11. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии выделения товарного изопропилбензола.
12. Расскажите о процессе дегидрирования этилбензола. Кинетика. Катализаторы. Параметры технологического режима.
13. Расскажите о процессе дегидрирования изопропилбензола. Химизм. Параметры технологического режима.
14. Какую роль играет водяной пар в процессе дегидрирования ИПБ? Какое соотношение водяной пар – ИПБ оптимально?
15. Структурная схема производства альфаметилстирола. Описание производственного процесса.
16. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии дегидрирования.
17. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии выделения возвратного изопропилбензола.
18. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии выделения товарного альфаметилстирола.

Список рекомендуемой литературы

1. *Крючков, А.П.* Общая технология синтетических каучуков / А.П. Крючков. М.: Химия, 1969.
2. *Литвин, О.Б.* Технология синтетических каучуков / О.Б. Литвин. Гос. науч.-техн. изд-во химической литературы. Л.; М.: 1950.
3. *Юкельсон, И.И.* Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. М.: Химия, 1968.
4. *Тимофеев, В.С.* Принципы технологии органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. М.: Высш. шк., 2003.
5. *Мозговой, И.В.* Технология органических веществ: курс лекций / И.В. Мозговой, Г.М. Давидан. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006.

ТЕМА 8

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

8.1. Производство ацетальдегида

8.1.1. Общие сведения об ацетальдегиде. *Ацетальдегид* – бесцветная, легколетучая, легковоспламеняющаяся жидкость. Температура кипения 20,8 °С, Пределы взрываемости ацетальдегида в смеси с воздухом 3,97–57,0 % об.

Применение ацетилен. Ацетилен является исходным сырьем для многочисленных промышленных синтезов, например: уксусной кислоты, уксусного ангидрида, 2-метил-5-винилпиридина, пентаэритрита, бутилового спирта, 2-этилгексанола, акролеина и др. Конденсацией ацетальдегида с фенолом и аминами получают синтетические смолы, используемые в производстве пластмасс.

В присутствии кислот ацетальдегид образует жидкий циклический тример *паральдегид* ($T_{\text{кип.}}=128^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{пл.}}=-12,6^{\circ}\text{C}$). Возможно также образование кристаллического *метальдегида*, состоящего из четырех молекул альдегида. При нагревании в присутствии серной кислоты эти олигомеры разлагаются до молекулярного ацетальдегида.

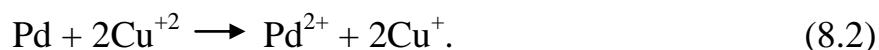
Показатели качества товарного ацетальдегида:

Содержание % масс.:	Сорта		
	I	II	III
ацетальдегида, не менее	99,5	99,1	97,5
кронового альдегида, не более	0,1	0,25	-
уксусной кислоты, не более	0,1	0,1	0,1
воды, не более	0,2	0,6	2,4
хлора	отсутствует		

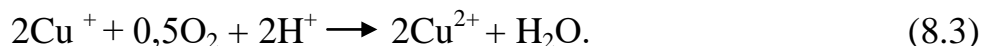
8.1.2. Теоретические основы процесса получения ацетальдегида. Получение карбонильных соединений (в частности ацетальдегида) из олефинов основано на известной с 1984 г. реакции хлорида палладия PdCl_2 в водном растворе с олефинами, в которой палладий восстанавливается до металла. При этом олефин окисляется до альдегида:



Для практического применения реакции необходимо снова окислять палладий. Если в реакционную массу вместе с олефинами вводить кислород, происходит окисление Pd, но достаточно медленно. Чтобы обеспечить непрерывную регенерацию палладия в активную форму, была разработана окислительно-восстановительная система: в раствор добавляли соль Cu^{2+} , которая окисляла палладий, переходя в соль Cu^+ .



Реакция (8.2) протекает в кислой среде. Ион Cu^{+} легко и достаточно быстро окисляется кислородом. Таким образом, соли Cu являются переносчиками кислорода:



Реакционная способность в ряду олефинов $\text{CH}_2 = \text{CH}$; $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$; $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ в отношении этой реакции снижается и составляет 1,0; 0,33; 0,25 соответственно.

Метод получения ацетальдегида прямым окислением этилена имеет явные экономические преимущества перед другими методами. Его применение позволяет получить выход целевого продукта более 95 %. В этом процессе важно достигнуть соответствия между скоростями реакций (8.1)–(8.3). Самой медленной является реакция (8.3) – окисление Cu^{+} , поэтому катализаторный раствор должен содержать избыток солей меди, %, масс.: PdCl_2 – 0,3–0,5; CuCl_2 – 10–25; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (для регулирования pH среды) – 2–3. Температура процесса 100–130 °C; давление 0,3–1,0 МПа.

Вместо солей Cu^{2+} можно использовать соли Fe^{3+} , которые также в соляно-кислой среде окисляют Pd до Pd^{2+} , а сами восстанавливаются до Fe^{2+} :



затем легко окисляются кислородом воздуха в соляно-кислой среде:



Механизм процесса. В реакторе происходит окисление этилена в ацетальдегид с восстановлением хлорида палладия до металла:



Участвующий в реакции катион палладия Pd^{+2} превращается в неактивную форму Pd^0 и солями хлорной меди окисляется снова в хлорид палладия. При этом хлорид Cu^{2+} превращается в хлорид Cu^{+} :



Хлорид Cu^{+} в реакторе под действием соляной кислоты и кислорода воздуха превращается в хлорид Cu^{2+} :



Суммарная реакция окисления этилена в ацетальдегид идет с выделением значительного количества тепла:



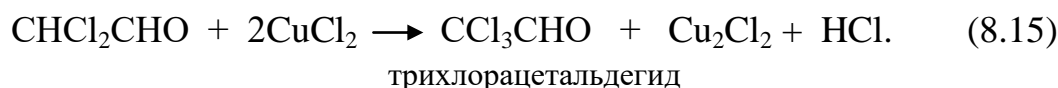
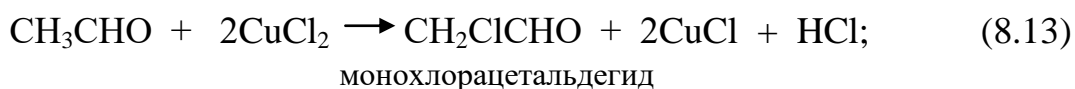
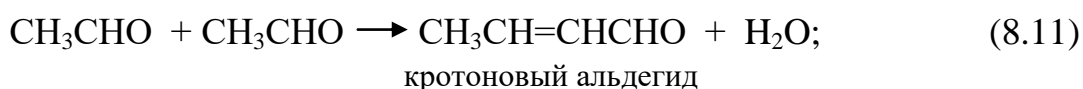
При этом используют катализаторный раствор первоначального состава:

PdCl_2 , г/л	0,6–3,0
CuCl_2 , г/л	110–220
Катионы Cu^+	отсутствуют
CH_3COOH , г/л	30–50
pH	1,4–2,2
$\text{Cl}^-/\text{Cu}^{2+}$, моль/моль	1,15–2,0

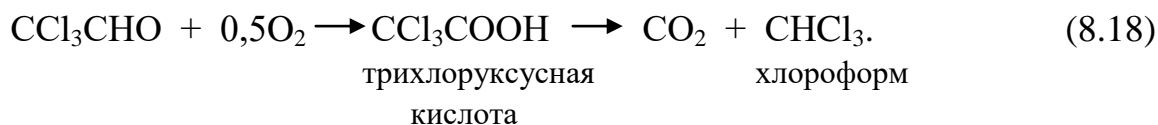
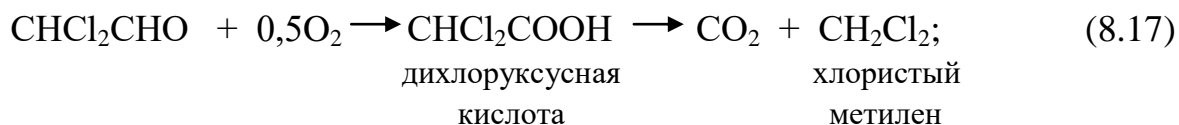
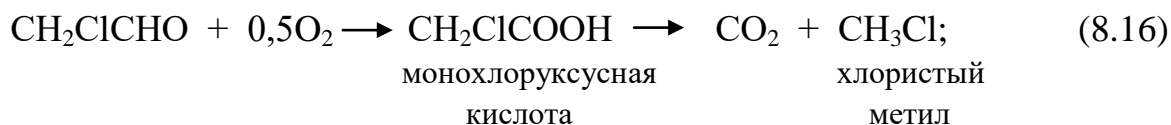
При взаимодействии с этиленом катализаторный раствор восстанавливается и приобретает состав:

PdCl_2 , г/л	0,6–3,0
$\text{CuCl}_2 \times 2\text{HCl}$, г/л	110–220
CuCl , г/л	до 40
CH_3COOH , г/л	30–50
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, г/л:	до 20
pH	1,4–2,2
Cl^-/Cu^+ , моль/моль	1,15–2,0

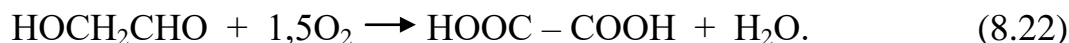
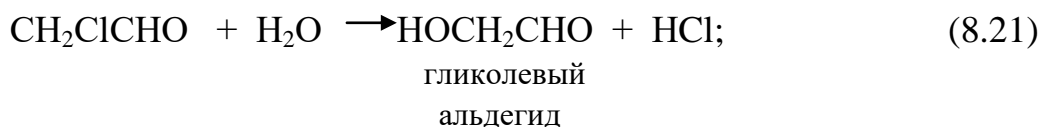
При окислении этилена в ацетальдегид CuCl_2 восстанавливается до Cu_2Cl_2 . Это экзотермическая реакция, поэтому температура смеси немного повышается к выходу из реактора. В процессе синтеза протекают также побочные реакции:



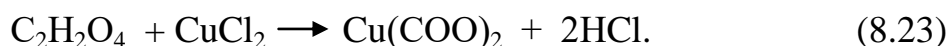
Хлорзамещенные ацетальдегиды окисляются до моно-, ди- и трихлоруксусных кислот, которые могут распадаться с образованием углекислоты и соответствующих хлорпроизводных метана:



В результате гидролиза хлорпроизводных ацетальдегида с последующим окислением продуктов гидролиза образуется щавелевая кислота:



При взаимодействии щавелевой кислоты с хлоридом меди (II) катализаторного раствора образуется оксалат меди:



При активации катализаторного раствора при повышенной температуре под действием HCl и кислорода воздуха оксалат меди разрушается:

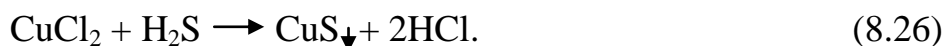
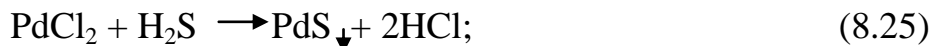


При длительном хранении ацетальдегида на складе возможно образование паральдегида в товарном продукте.

Влияние примесей в исходном сырье на активность катализатора

1. *Ацетилен*. Присутствие ацетилена в исходном этилене и в воздухе приводит к безвозвратной потере компонентов катализатора.

2. *Сернистые соединения*. Сероводород взаимодействует с катализатором, образуя труднорастворимые сульфиды палладия и меди:



Меркаптаны взаимодействуют с ионами Cu^{2+} по реакции

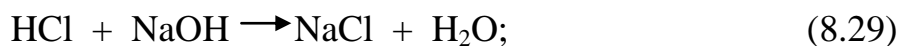


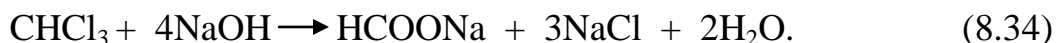
Содержание суммарной серы в сырье не должно превышать 1,2 г/нм³.

3. *Олефины*, у которых непосредственно у атомов углерода, связанных двойной связью, есть хотя бы по одному атому свободного водорода, реагируют с PdCl_2 , образуя соответствующие карбонильные соединения. Эти соединения как более высококипящие частично остаются в катализаторе. Они, постепенно осмоясь, дезактивируют его. Частично выходя с альдегидом, они усложняют выделение его из продуктов реакции. Поэтому присутствие в исходном газе других олефинов, кроме этилена, нежелательно.

4. *Инертные примеси* снижают парциальное давление этилена, тем самым уменьшают выход целевого продукта.

В связи с тем, что в реакторной подсистеме циркулирует большое количество водного раствора хлорида меди в кислой среде с твёрдыми примесями, в различные точки технологической схемы подают обессоленную воду. Кроме того, вода образуется и в процессе реакции. Необходим постоянный контроль баланса воды в реакторной подсистеме с целью поддержания требуемой концентрации солей. Избыток воды выводят из реакторной подсистемы сверху первой ректификационной колонны. Предусмотрена возможность дополнительного ввода воды в случае её недостатка. Вывод избытка воды из системы осуществляют через узел омыления сточных вод, где производят их обработку 42-процентным раствором NaOH . При этом нейтрализуются уксусная и соляная кислоты, омыляется кротоновый альдегид и ацетальдегид, а также частично разрушаются хлорорганические соединения по следующему механизму:





8.1.3. Структурная схема процесса включает следующие стадии:

- компримирование воздуха;
- синтез ацетальдегида;
- ректификацию продуктов синтеза ацетальдегида;
- приготовление свежего и регенерацию отработанного катализаторного раствора;
- нейтрализацию промстоков;
- утилизацию хлорорганики.

Графически процесс может быть представлен по следующим стадиям (рис. 8.1):



Рис. 8.1. Структурная схема процесса получения ацетальдегида

8.1.4. Промышленный процесс. Впервые непрерывный промышленный процесс получения ацетальдегида, в котором восстановление Pd до металла совмещается с непрерывным его окислением кислородом воздуха, был предложен в 1959 г. **Я. К. Сыркиным, И. И. Моисеевым и М. Н. Варгафтиком.** Процесс протекает в одну стадию (в одном реакторе) либо в две стадии, когда окисление C_2H_4 ведут в одном реакторе, а окисление металлического Pd – в другом.

Нами рассматривается процесс прямого окисления этилена в ацетальдегид в одну стадию.

Сырьё процесса (газообразный этилен) подают в реактор. Сюда также подают сжатый воздух и раствор HCl. Катализатор циркулируют в реакционной системе. Продукты реакции в газовой фазе подают на стадию отделения воды, где смесь охлаждают, воду конденсируют и ректификацией отделяют от углеводородов. Непрореагировавший O_2 и инертные примеси с парами HCl охлаждают и промывают технологической водой в скруббере, после чего с давлением 1,2 МПа отправляют на утилизацию энергии в турбодетандер.

Со стадии отделения воды ацетальдегид-сырец подают на стадию очистки от газообразных хлорорганических соединений, которые направляют на отмывку ацетальдегида. Ацетальдегид-сырец направляют на стадию выделения товарного ацетальдегида, который в жидком виде складировуют. На этой стадии выделяют также жидкую хлорорганику и подают ее на стадию разделения, где газообразные хлорорганические продукты возвращают на отмывку ацетальдегида; низкокипящую жидкую хлорорганику сжигают, а высококипящую омыляют.

8.1.5. Технологическая схема узла синтеза ацетальдегида (рис. 8.2)

Окисление этилена кислородом воздуха в ацетальдегид (узел синтеза ацетальдегида).

Технологический режим

Реактор Р-20

Давление этилена на вводе в цех, МПа	1,4
Давление этилена на вводе в Р-20, МПа.....	1,3
Температура этилена перед Р-20, °С.....	110
Давление в реакторе Р-20, МПа	1,1
Температура в реакторе Р-20, °С.....	109
Температура на выходе из реактора Р-20, °С.....	111
Конверсия этилена, %.....	98

Реактор Р-23

Давление воздуха на вводе в цех, МПа	1,4
Давление воздуха на вводе в Р-23, МПа	1,3
Давление в реакторе Р-23, МПа	1,1
Температура воздуха перед Р-23, °С.....	104
Температура на выходе из реактора Р-20, °С	109

Отпарная колонна К-25

Давление верха, МПа	0,13
Температура фузельной воды в колонну, °С	87

Активатор Р-31

Давление в Р-31, МПа	1,6
Температура катализаторного раствора на входе, °С	164
Температура раствора соляной кислоты на входе, °С	20
Температура активации, °С.....	155
Время пребывания катализатора, мин.....	30
Расход катализаторного раствора, % от циркулирующего.....	1
Расход воздуха, м ³ /м ³ раствора	10

Скруббер К-29

Давление верха, МПа	1,2
Температура воздуха на входе, °С	109
Температура верха, °С.....	20
Температура фузельной воды на 5-ю тарелку, °С.....	40
Температура фузельной воды на 18-ю тарелку, °С.....	15
Температура фузельной воды на 21-ю тарелку, °С.....	15
Температура куба, °С.....	66
Содержание солей в обессоленной воде на входе, мг/л	≤ 5

Этилен с давлением 1,2–1,6 МПа и концентрацией не менее 97 % объёмных из цеха газоразделения подают в подогреватель Т-16, где его греют паром с давлением 1,0 МПа до 50 °С и далее с давлением 1,3 МПа подают через буфер Е-20а в реактор Р-20. Состав реакционной смеси, поступающей в реактор, приведен в табл. 8.1.

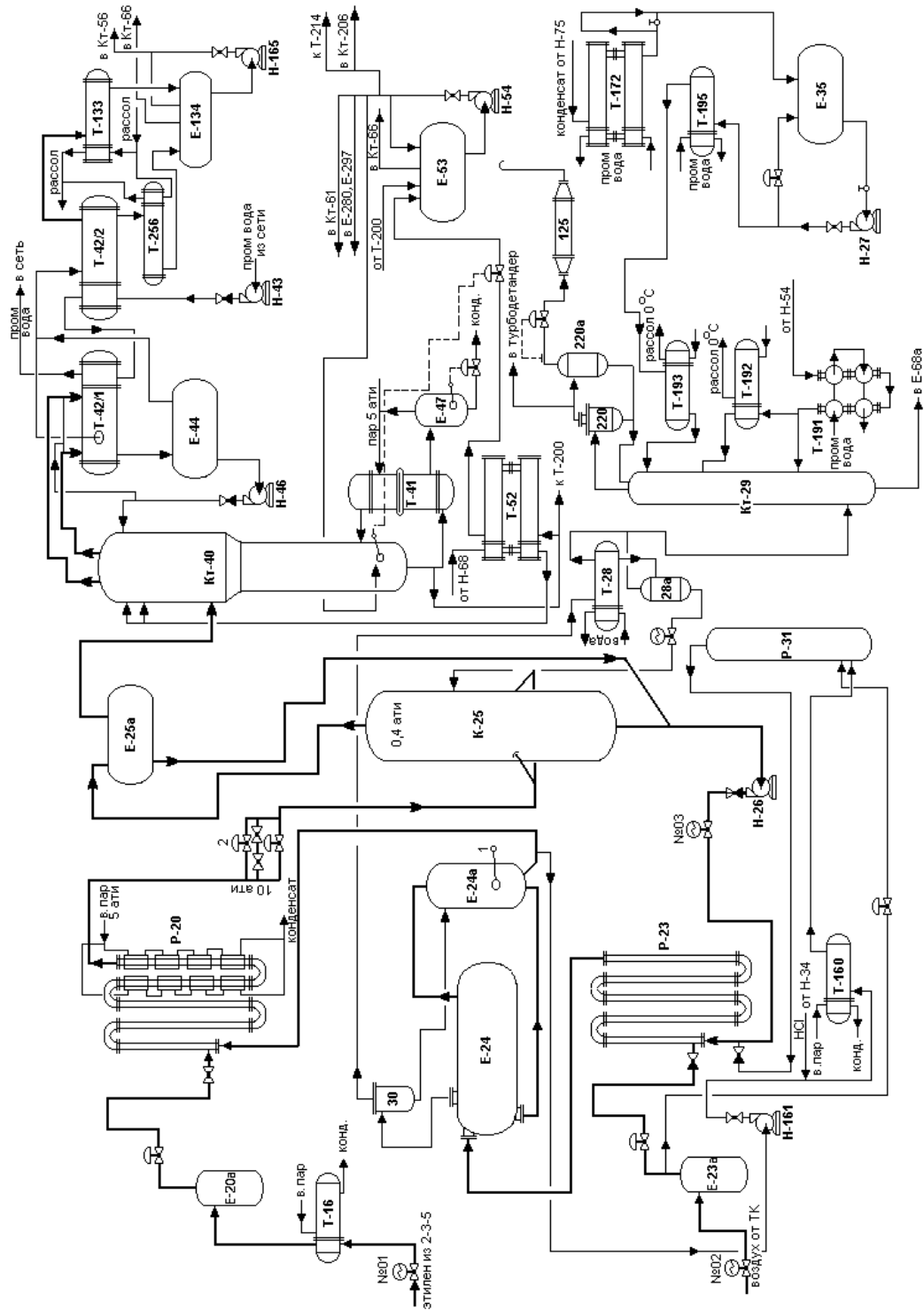


Рис. 8.2. Технологическая схема узла синтеза ацетальдегида

Таблица 8.1

Количество и состав реакционной смеси в реакторе Р-20

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.
1	Этилен	8 120	0,4200
2	Этан	8	0,0004
3	Азот	234	0,0120
4	Катализаторный раствор	1 940 000	99,5676
ИТОГО		1 948 362	100,0

Катализаторный раствор первоначального состава поступает самотеком из сепаратора Е-24а в реактор Р-20 трубчатого типа объемом 31,5 м³, где его смешивают с этиленом. Превращение этилена осуществляют при температуре 100–115 °С и давлении 0,9 МПа. Время контакта 50 с, скорость движения газожидкостной смеси в реакторе 4 м/с, конверсия С₂Н₄ около 97,5 %.

После реактора катализаторный раствор и продукты реакции дросселируют до давления 0,13 МПа и направляют в отпарную колонну К-25. Состав смеси, направляемой на отпарку в колонну К-25, представлен в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Количество и состав отпариваемой смеси

№ п/п	Наименование	кг/ч	кмоль/ч	% масс.
1	N ₂	234	8,4	0,0120
2	CO ₂	124	2,8	0,0060
3	C ₂ H ₆	247	9,0	0,0130
4	C ₂ H ₄	8	0,1	0,0004
5	CH ₃ Cl	7	0,1	0,0004
6	C ₂ H ₅ Cl	12	0,2	0,0006
7	CH ₃ CHO	11 500	261,4	5,9168
8	CHCl ₃	94	0,8	0,0048
9	CH ₂ ClCHO	227	2,9	0,0117
10	CHCl ₂ CHO	97	0,9	0,0048
11	CCl ₃ CHO	63	0,4	0,0032
12	C ₃ H ₅ CHO	30	0,4	0,0015
13	CH ₃ COOH	169	2,8	0,0086
14	ВМС	112	1,3	0,0057
15	C ₂ H ₂ O ₄	151	1,7	0,0080
16	Катализаторный раствор	1 935 287	-	94,0025
17	H ₂ O	-	-	-
18	HCl	-	-	-
ИТОГО		1 948 362	-	100

Отпарка углеводородов из катализаторного раствора (колонна К-25). Реагенты через дросселирующий клапан, регулирующий уровень в сепараторе Е-24, подают в нижнюю треть К-25, где углеводороды отделяют от катализаторного раствора под давлением 0,045–0,05 МПа и при температуре около 100 °С. Катализаторный раствор и продукты реакции перед отпарной колонной дросселируют с давления 1,0 МПа до давления 0,02 МПа. Сверху отпарной колонны К-25 пары воды, продукты реакции и капли катализаторного раствора подают в сепаратор Е-25а, где промывают обессоленной водой и направляют в ректификационную колонну К-40 под 19 тарелку. Состав смеси приведен в табл. 8.3.

Таблица 8.3

Количество и состав дистиллята К-25

№ п/п	Наименование	кг/ч	кмоль/ч	% масс.	% мол.
1	N ₂	234	8,4	0,6	0,5
2	CO ₂	124	2,8	0,3	0,2
3	C ₂ H ₆	166	6,0	0,9	0,6
4	C ₂ H ₄	8	0,2		
5	CH ₃ Cl	7	0,1		
6	C ₂ H ₅ Cl	12	0,2		
7	CH ₃ CHO	11012	250,3	89,8	16,2
8	CHCl ₃	94	0,8	1,3	0,3
9	CH ₂ ClCHO	227	2,9		
10	CHCl ₂ CHO	97	0,9		
11	CCl ₃ CHO	63	0,4		
12	C ₃ H ₅ CHO	30	0,4	7,4	83,6
13	CH ₃ COOH	169	2,8		
14	ВМС	112	1,3		
15	H ₂ O	24546	1365		
ИТОГО		36901	1642,5	100,0	100,0

Отпаренный катализаторный раствор центробежным насосом Н-26 с нижней части колонны подают в реактор Р-23 на окисление. Он содержит следы примесей ацетальдегида, уксусной и щавелевой кислот.

Для поддержания рН раствора на заданном уровне во всасывающий трубопровод насоса Н-26 подают насосом Н-251 раствор соляной кислоты, ингибированной катализаторным раствором.

Окисление хлорида меди (I) катализаторного раствора кислородом воздуха до хлорида меди (II) (реактор Р-23). Катализаторный раствор в реакторе

Р-23 смешивают с воздухом, окисляют и подают в сепаратор Е-24, в котором происходит отделение непрореагировавшего кислорода и инертных компонентов воздуха от катализаторного раствора под давлением 1,2 МПа.

Реактор трубчатого типа представляет собой титановую трубу 500x10 мм длиной 153 м, смонтированную в виде вертикальных калачей. Процесс окисления осуществляют под давлением 1,3 МПа и при температуре 113 °С. Время контакта 60 с, скорость 1–2 м/с, реакционный объём 30 м³. С низа сепаратора Е-24 окисленный катализаторный раствор подают в сепаратор Е-24а и далее направляют в реактор Р-20. Часть его (0,4–0,5 % от общего объема циркулирующего раствора, который составляет 1200 м³/ч) непрерывно отводят на активацию в активатор 31 насосом Н-161 через подогреватель Т-160, где его нагревают паром давлением 1,0 МПа до температуры 150–165 °С. В процессе активации катализаторный раствор обрабатывают соляной кислотой при температуре 155–165 °С и давлении 0,8–1,0 МПа для разложения нерастворимого осадка оксалатов меди, образующихся при превращении этилена в реакторе Р-20. Активированный катализаторный раствор возвращают в отпарную колонну 25.

Отработанный воздух из сепаратора Е-24 через промыватель 30 и холодильник Т-28 вместе с парами воды и соляной кислоты направляется в скруббер К_т-29 для отмывки от примесей ацетальдегида, уксусной и соляной кислот.

Скруббер К-29 – аппарат колонного типа с 24 колпачковыми тарелками. В кубовой части скруббера воздух охлаждают до температуры 60 °С.

В верхней части скруббера воздух отмывают от ацетальдегида и уксусной кислоты пароконденсатом, подаваемым насосом Н-27 из ёмкости Е-35 при давлении 1,0 МПа и температуре 35 °С. Пароконденсат в Е-35 поступает от насоса Н-75 после теплообменника Т-172, где охлаждается оборотной водой до температуры 60 °С. Перед подачей в скруббер его дополнительно охлаждают в теплообменниках Т-195 и Т-193 водой и рассолом с температурой 0 °С. Орошение средней части скруббера на 18 тарелку осуществляют фузельной водой из Е-53 насосом Н-54 через рассольный холодильник Т-192.

В кубовую часть подают фузельную воду от Н-54 через водяной холодильник Т-191. При недостатке фузельной воды в ёмкости Е-53 на всасывание насосом Н-54 подают паровой конденсат из Е-35 насосом Н-45. При избытке фузельной воды в Е-53 его откачивают в отделение 6б для нейтрализации NaOH перед сбросом в ХЗК. Фузельную воду из куба К-29 сливают в Е-67а. Фузельная вода содержит ≈ 1 % примесей ацетальдегида и уксусной кислоты.

Отделение продуктов реакции, отводимых сверху отпарной колонны через сепаратор Е-25а от воды, осуществляют в ректификационной колонне К-40.

Технологический режим:

Давление верха, МПа.....	0,13
Давление куба, МПа	0,14
Температура верха, °С	97
Температура флегмы, °С	85
Температура паров на входе, °С	101
Температура фузельной воды на входе, °С	90
Температура куба, °С	109
Флегмовое число	2

Колонна К-40 имеет три ситчатые тарелки в верхней части и 18 решетчатых – в нижней части. На 19 или 20 тарелки подают скрубберные воды из Е-67 насосом Н-68 после холодильника Т-52. Часть скрубберных вод подают насосом Н-68 на питание колонны К-40.

В колонне К-40 проводят отгонку CH_3CHO и других продуктов от воды. Обогрев колонны ведут циркуляцией в кубе колонны фузельной воды через кипятильник Т-41, в который подают пар с давлением 0,5 МПа. Избыток фузельной воды из К-40 с долей в ней CH_3CHO до 0,15 % масс. подают в холодильник Т-52, где ее охлаждают фузельной водой из Е-67. После холодильника Т-52 воду направляют в емкость Е-53. Часть фузельной воды из К-40 подают в Т-65 и Т-200 для нагрева сырья колонн К-61 и К-56. Далее ее сливают в емкость Е-53. Из нее воду насосами Н-55 и Н-54 подают на промывку скрубберов К-66 и К-29 и возвращают в колонну К-25. Избыток фузельной воды из емкости Е-53 подают в куб К-206. Отдувку из Е-53 подают в куб К-66 на отмывку ацетальдегида.

Пары с верха колонны К-40 подают в водяной дефлегматор Т-42₁, где их охлаждают и частично конденсируют. Конденсат из Т-42₁ подают в емкость Е-44, оттуда насосом Н-46 направляют на орошение колонны К-40. Отдувку из Е-44 подают в рассольный конденсатор Т-133.

Часть флегмы насосом Н-46 подают в шлемовые трубопроводы колонны К-40 через форсунки для снижения температуры паров дистиллята перед дефлегматором Т-42₁. Балансовый избыток дистиллята в паровой фазе из дефлегматора Т-42₁ направляют в конденсатор Т-42₂, где его охлаждают и частично конденсируют водой. Конденсат из Т-42₂ стекает в сборник Е-134 после охлаждения в рассольном холодильнике Т-256, а газовую отдувку подают в рассольный конденсатор Т-133. В нем пары ацетальдегида охлаждают и конденсируют при температуре 8–12 °С. Парожидкостную смесь сливают в сборник Е-134.

В эту же ёмкость подают дистиллят К-206 насосами Н-228 или Н-225.

Газовую отдувку из емкости Е-134 подают на отмывку ацетальдегида в скруббер К-66, а дистиллят насосом Н-165 – на питание колонны К-56 на 29;

33; 35; 40; 41 или 45 тарелку в зависимости от состава. В табл. 8.4 приведен материальный баланс колонны К-40.

Таблица 8.4

№ п/п	Наимено- вание	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт		Отдувка	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	N ₂	234	0,63	-	0,3	-	-	234	11,9
2	CO ₂	124	0,34	15		-	-	109	0,55
3	C ₂ H ₄	166	0,45	26		-	-	142	7,2
4	C ₂ H ₆	8	0,07			-	-	6	0,3
5	CH ₃ Cl	7		5		-	-	2	0,1
6	C ₂ H ₅ Cl	12		11		-	-	1	0,05
7	CH ₃ CHO	11 012	29,84	10 968	63,6	44	0,18	1474	79,9
8	CHCl ₃	94	0,26	94	35,3	-	-	-	-
9	CH ₂ ClCHO	227	0,62	228		-	-	-	-
10	CHCl ₂ CHO	97	0,26	97		-	-	-	-
11	CCl ₃ CHO	63	0,17	63		-	-	-	-
12	C ₃ H ₅ CHO	30	0,08	30		-	-	-	-
13	BMC	112	0,30	112		-	-	-	-
14	H ₂ O	24 546	66,50	522		24 024	99,82	-	-
15	CH ₃ COOH	176	0,48	176	0,8	-	-	-	-
ИТОГО		36 901	100	12 346	100	24 068	100	1968	100

Отгонка легколетучих углеводородов и выделение товарного ацетальдегида (узел колонн К-56 и К-61, рис. 8.3).

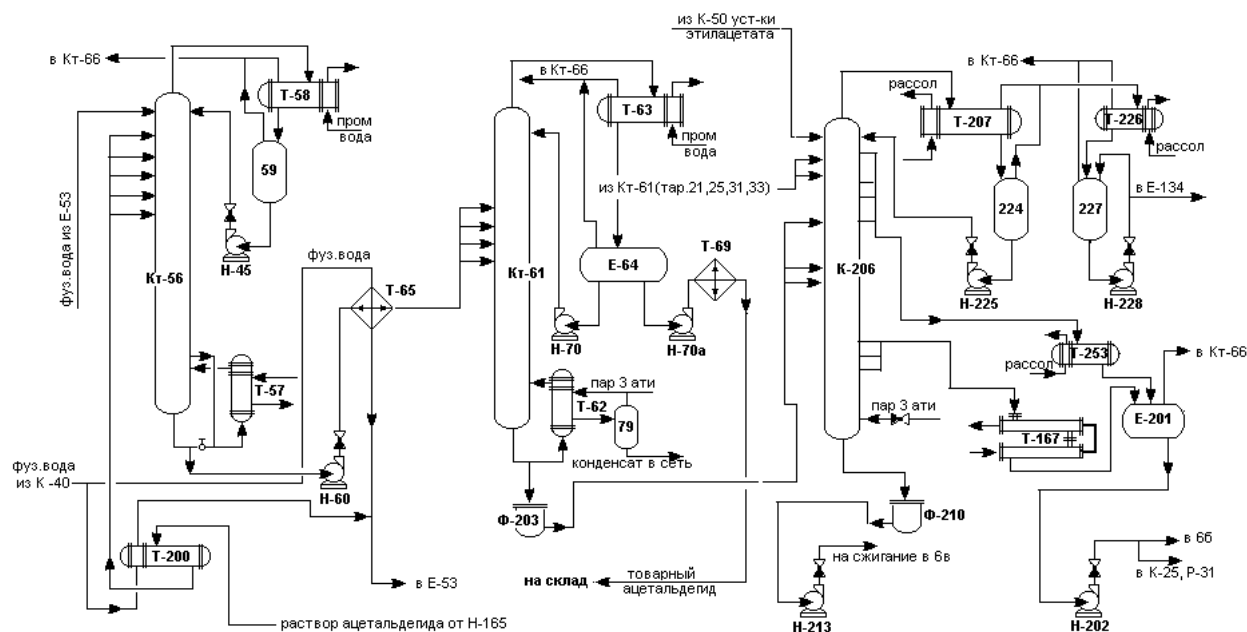


Рис. 8.3. Технологическая схема выделения ацетальдегида
Отгонка легколетучих углеводородов (узел колонны К-56)

Технологический режим

Давление верха, МПа.....	0,22
Давление верха, МПа.....	0,25
Температура питания, °С.....	50
Температура верха, °С.....	44
Температура флегмы, °С.....	35
Температура куба, °С.....	55
Флегмовое число (мольное).....	60
Колпачковые тарелки.....	50

Питание колонны К-56 нагревают фузельной водой из куба К-40 в подогревателе Т-200. Куб К-56 обогревают паром с давлением 0,3 МПа, который подают в кипятильник Т-57 и в котором циркулирует кубовая жидкость колонны К-56. Пары с верха колонны К-56 поступают в дефлегматор Т-58, где охлаждаются водой. Парожидкостную смесь из дефлегматора Т-58 направляют в емкость Е-59, оттуда газовую отдувку подают на отмывку из неё ацетальдегида в скруббер К-66. Из емкости Е-59 жидкость насосом Н-45 подают в колонну К-56 в виде флегмы. Наверх колонны К-56 предусмотрена также подача насосом Н-54 фузельной воды из емкости Е-54 для лучшего отделения летучих углеводородов. Ацетальдегид с концентрацией не менее 87 %, отделенный от хлорорганики, из куба К-56 подают в товарную колонну К-61.

Материальный баланс колонны К-56 приведен в табл. 8.5.

Таблица 8.5

№ п/п	Наименование	Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	CO ₂	15	7,6	-	-
2	C ₂ H ₄	26	13,1	-	-
3	C ₂ H ₆			-	-
4	CH ₃ Cl	5	2,5	-	-
5	C ₂ H ₅ Cl	11	5,6	-	-
6	CH ₃ CHO	141	71,2	10827	89,10
7	CHCl ₃	-	-	94	3,97
8	CH ₂ ClCHO	-	-	228	
9	CHCl ₂ CHO	-	-	97	
10	CCl ₃ CHO	-	-	63	
11	C ₃ H ₅ CHO	-	-	30	5,48
12	ВМС	-	-	112	
13	H ₂ O	-	-	522	

14	CH ₃ COOH	-	-	176	1,45
ИТОГО		198	100	12148	100

Выделение товарного ацетальдегида (узел колонны К-61)

Технологический режим:

Давление верха, МПа	0,22
Давление куба, МПа	0,25
Температура питания, °С	55
Температура верха, °С	45
Температура флегмы, °С	45
Температура верхнего бокового отбора, °С	45
Температура куба, °С	91
Флегмовое число (мол.)	3

Колонна К-61 имеет 50 колпачковых тарелок. Питание колонны нагревают в подогревателе Т-65₁ фузельной водой из куба К-40. С верха колонны К-61 пары ацетальдегида отводят в водяной дефлегматор Т-63, где их конденсируют. Конденсат сливают в сборник Е-64, оттуда часть его возвращают в К-61 в виде флегмы, а избыток отводят насосом Н-70а через холодильник Т-69 в виде товарного ацетальдегида на склад. Концентрация целевого продукта в товарном ацетальдегиде составляет 99,6 %. В качестве примесей в нем присутствуют уксусная кислота (0,1 %), кротоновый альдегид (0,1 %) и вода (0,2 %). Производительность по товарному ацетальдегиду составляет 11250 кг/ч.

Отдувки из дефлегматора Т-63 и емкости Е-64 отводят в скруббер К-66. С одной из его тарелок (21; 26; 32 или 33) предусмотрен вывод фракции хлороформа в колонну К-206 в жидкой фазе. Для отделения полимеров кубовую жидкость колонны К-61 подают в К-206 через фильтр Ф-203. Подвод тепла в К-61 осуществляют с помощью кипятильника Т-62, в который подают пар давлением 0,3 МПа. Предусмотрена подача фузельной воды от насоса Н-55 в куб К-61 для разбавления хлорорганики. Кубовый продукт колонны К-61 подают на одну из тарелок (12; 14; 16 или 17) колонны К-206. Боковой погон К-61 подают на 18 или 22 тарелки. В табл. 8.6 приведен материальный баланс колонны К-61.

Таблица 8.6

№ п/п	Наименование	Дистиллят		Боковой отгон		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	CH ₃ CHO	11 389	99,6	640	85,2	1 016	12,1
2	CHCl ₃	-	-	-	-	94	1,1
3	CH ₂ ClCHO	-	-	8	1,1	228	4,5
4	CHCl ₂ CHO	-	-	-	-	89	
5	CCl ₃ CHO	-	-	-	-	63	
6	C ₃ H ₅ CHO	11	0,1	-	-	19	80,3
7	BMC	-	-	-	-	112	
8	H ₂ O	22	0,2	102	13,7	6 583	
9	CH ₃ COOH	11	0,1	-	-	165	2,0
ИТОГО		11 433	100	750	100	8 369	100

Выделение хлорорганики и отгонка ацетальдегида из кубовой жидкости и верхнего погона К-61 (колонна К-206).

Технологический режим

Давление верха, МПа.....	0,12
Давление куба, МПа	0,14
Температура питания (куб К-61), °С	91
Температура питания (боковой отбор К-61), °С	45
Температура верха, °С	93
Температура флегмы, °С	40
Температура верхнего бокового отбора (хлороформ), °С	40
Температура нижнего бокового отбора, °С.....	95
Температура куба, °С.....	108
Флегмовое число (мол.).....	2

К-206 – это колонна с 27 колпачковыми тарелками.

Пары с верха колонны К-206 подают в дефлегматор Т-207, откуда конденсат сливают во флегмовый сборник Е-224. Конденсат насосом Н-225 подают на орошение в колонну К-206. Несконденсированный дистиллят из дефлегматора Т-207 направляют во второй конденсатор Т-226, охлаждаемый рассолом с температурой 0 °С. В конденсатор Т-226 подают также отдувки из сборников Е-224 и Е-227. Жидкость из конденсатора Т-226 сливают в сборник Е-227, откуда ее насосом Н-228 направляют в сборник Е-134, а отдувку – в скруббер К-66 на отмывку ацетальдегида. С тарелок 12; 18; 22 и 23 колонны К-206 отводят фракцию хлороформа, которую подают в рассольный конденсатор Т-253 и далее в емкость Е-254, из которой эту фракцию откачивают насосом Н-202 на сжигание. С тарелок 4; 7 и 9 колонны К-206 фракцию хлорорганики подают в водяной дефлегматор Т-167. Жидкость сливают в емкость Е-201, откуда ее насо-

сом Н-202 подают на разложение в колонну К-25 или на сжигание. Предусмотрена подача хлорорганики на разложение в реакторе Р-31. Кубовую жидкость из куба К-206 насосом Н-213 через фильтр Ф-210 подают в колонну К-100 для отпарки ацетальдегида или в отделение 6б для нейтрализации и сброса в ХЗК. В куб К-206 для разбавления хлорорганики подают фузельную воду насосом Н-55. Обогрев куба К-206 осуществляется острым паром с давлением 0,3 МПа.

В табл. 8.7 представлен материальный баланс куба К-206.

Таблица 8.7

№ п/п	Наименование	Дистиллят		Боковой отбор (верхний)		Боковой отбор (нижний)		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	CH ₃ CHO	1 552	99,2	92	39,5	10	0,5	2	
2	CHCl ₃	-	-	94	40,3	-	-	-	-
3	CH ₂ ClCHO	1	-	-	-	227	17,4	-	-
4	CHCl ₂ CHO	-	-	-	-	49		48	0,4
5	CCl ₃ CHO	-	-	-	-	63		19	0,2
6	C ₃ H ₅ CHO	4	0,3	45	19,3	-	-	11 126	98,2
7	ВМС	7	0,5	2	0,9	112	5,9	137	1,2
8	H ₂ O	-	-	-	-	1 410	75,2	-	-
9	CH ₃ COOH	-	-	-	-	19	1,0	-	-
ИТОГО		11 433	100	233	100,0	1 890	100,0	11 392	100

Отмывка ацетальдегида из отдувок и отгонка его из фузельной воды (узел колонн К-66 и К-100, рис. 8.4).

Газовые отдувки из аппаратов Е-134; Е-59; Е-64; Е-201; Е-38; Е-67; Е-148; Е-53; Е-225; Т-63; Т-111; Т-226; Ф-210 и Ф-203 поступают в скруббер К-66 на отмывку от ацетальдегида. Скруббер имеет 23 колпачковые тарелки.

На орошение средней части (тарелки 10; 15 и 18) подают фузельную воду из емкости Е-53 насосом Н-55 после охлаждения водой в холодильнике Т-214 и рассолом в холодильнике Т-215. Отмывку проводят при температуре верха 20 °С, куба – 45 °С и давлении верха 0,08 МПа. Фузельную воду после холодильника Т-214 направляют в отделение 6б на разбавление соляной кислоты. На верх скруббера подают также фузельную воду, захолаженную в рассольном холодильнике Т-215. Промывная вода из скруббера поступает в емкость Е-67, откуда ее насосом Н-68 подают в колонну К-40 после подогрева в теплообменнике Т-52. В емкость Е-67 поступает также промывная вода после скруббера К-29. Газовую отдувку после скруббера подают на сжигание в отделение 6б.

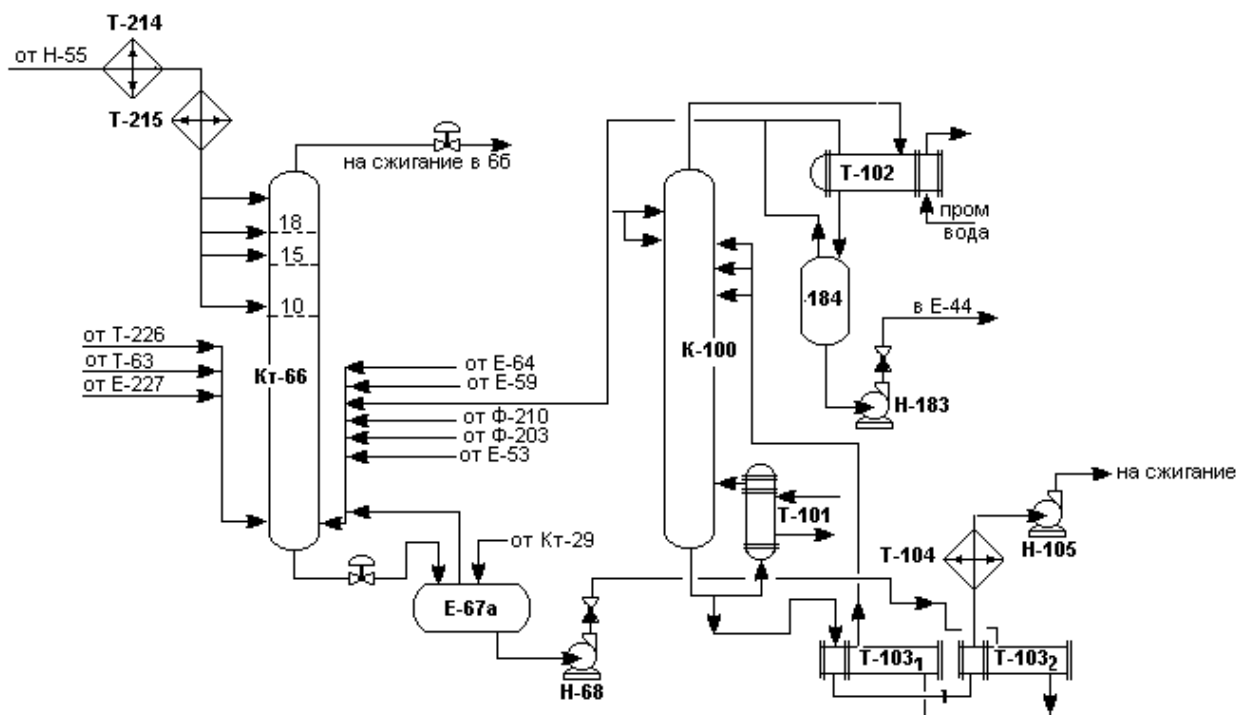


Рис. 8.4. Технологическая схема утилизации ацетальдегида

8.1.7. Особенности и недостатки процесса

Особенности

- 1) завышение температуры на узле синтеза приводит к хлорированию ацетальдегида и, как следствие, к повышенному расходу соляной кислоты;
- 2) повышение температуры в этиленовом реакторе вызывает увеличенное образование углекислоты;
- 3) при пониженной температуре в отпарной колонне К-25 из-за недостаточной отпарки ацетальдегида увеличивается выход углекислоты;
- 4) снижение давления в этиленовом реакторе приводит к снижению конверсии этилена и интенсивности процесса синтеза ацетальдегида в расчете на единицу объема катализатора;
- 5) свободная соляная кислота заметно тормозит реакцию;
- 6) повышенное соотношение $\text{Cl}^- / \text{Cu}^{2+}$ приводит к снижению конверсии этилена;
- 7) повышенное содержание CuCl_2 в катализаторе приводит к снижению выхода альдегида и к увеличению выхода хлорорганических примесей;
- 8) повышенное содержание хлорида меди (I), оксихлорида меди, оксалата меди, ионов железа Fe^{+2} , твердых частиц (продуктов полимеризации), низкое соотношение $\text{Cl}^- / \text{Cu}^{2+}$, понижение содержания уксусной кислоты в циркулирующем катализаторном растворе могут привести к его повышенному пенообразованию. Это может стать причиной выноса катализаторного раствора из колонны К-25 с продуктами реакции в колонну К-40 и повышенного уноса катализатора из сепаратора Е-24;

9) подача этилена в реактор при аварийном отключении воздуха может привести к выпадению из раствора хлорида меди и палладия (металла);

10) попадание в катализаторный раствор промышленной воды, рассола, механических примесей снижает активность катализатора. Особенно нежелательно накапливание катионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ;

11) ацетальдегид и его примеси (кубовые продукты колонн К-48, К-61) способны к поликонденсации при повышенной температуре с образованием плотных полимеров. Противодействием является снижение уровня концентрации хлорорганики и четкое выдерживание температуры в заданных пределах;

12) резкое падение уровня активности катализаторного раствора при понижении pH ниже критического значения;

13) понижение уровня устойчивости состава катализаторного раствора при повышении pH выше критического значения.

Недостатки

1) высокие капитальные затраты, вызванные применением дорогостоящих материалов (титана, молибденистых сталей, фторопласта), в связи с высокой агрессивностью хлоридов и хлорорганических соединений;

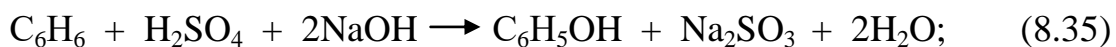
2) высокая электроемкость, требующая внимательного отношения к вопросам рекуперации энергии давления;

3) вредное воздействие промстоков на окружающую среду, что требует высокого уровня технологической дисциплины и специального контроля количества и качества промышленных стоков;

4) высокий удельный расход воздуха, что приводит к большому количеству газообразных инертных отходов.

8.2. Производство фенола кумольным методом

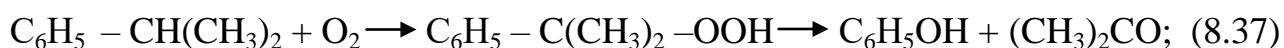
В настоящее время известны различные методы получения фенола: *сульфированием бензола*



прямым окислением бензола (метод Рашига)



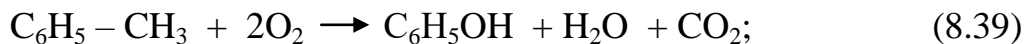
кумольным методом



окислительным хлорированием бензола



каталитическим окислением толуола



Из перечисленных методов в промышленности используют каталитическое окисление толуола, прямое окисление бензола (метод Рашига) и кумольный метод. Основное количество фенола (более 90 %) получают кумольным методом. Суммарная мощность установок, производящих фенол кумольным методом, составляет около 5 млн тонн в год. В США доля кумольного метода в производстве фенола составляет 98 %, в ФРГ – 95,8 %, в Японии – 100 %. Особенно привлекателен кумольный метод тем, что он одновременно позволяет получать другой ценный продукт – ацетон. Кумольный метод разработан советскими учёными **П. Г. Сергеевым, Б. Д. Кружаловым, Р. Ю. Удрисом** и внедрён в 1944 г. За рубежом аналогичные производства появились позднее: в Канаде и во Франции – в 1953 г., в США и ФРГ – в 1954 г. Известны два режима технологического процесса:

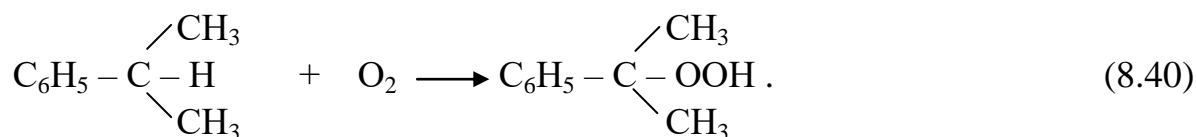
– высокотемпературный (температура по секциям колонн окисления до 125 °С);

– низкотемпературный (температура по секциям колонн окисления до 114 °С).

Низкотемпературный режим применяют для уменьшения смолообразования при распаде гидропероксида изопропилбензола.

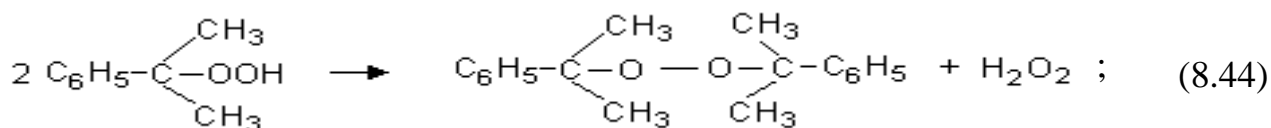
8.2.1. Химизм процесса окисления изопропилбензола. На этой стадии процесса происходит образование моногидропероксида изопропилбензола (гидропероксида ИПБ) окислением изопропилбензола (*кумола*) кислородом воздуха. Образование гидропероксида ИПБ (*гипериза*) относится к числу автокаталитических процессов, протекающих по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепи. Получить 100-процентную селективность по гидропероксиду невозможно, так как параллельно с основными продуктами образуются такие побочные продукты, как диметилфенилкарбинол, ацетофенон, муравьиная кислота, в незначительной степени пероксидные продукты типа дикумилпероксида.

Основной является реакция окисления изопропилбензола кислородом до гидропероксида ИПБ:



Дальнейшее разложение пероксида ИПБ в кислой среде протекает по ионному механизму и сопровождается секстетной перегруппировкой. Предла-

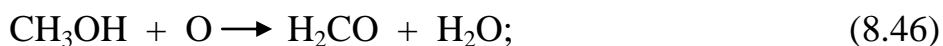
в) образование пероксида изопропилбензола из гидропероксида ИПБ с отщеплением пероксида водорода:



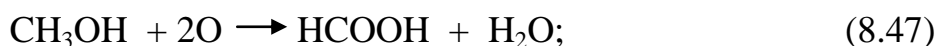
г) распад пероксида водорода на воду и атомарный кислород:



д) окисление метанола атомарным кислородом до формальдегида:



е) окисление метанола атомарным кислородом до муравьиной кислоты:



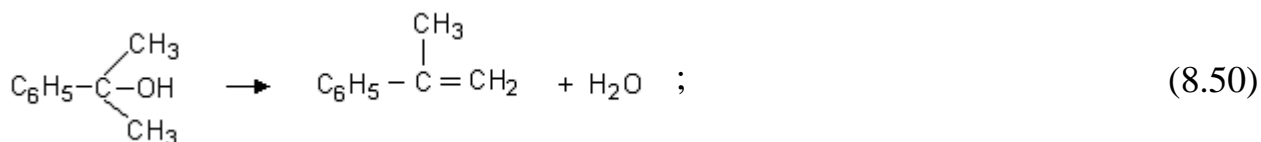
ж) окисление метанола атомарным кислородом до углекислоты:



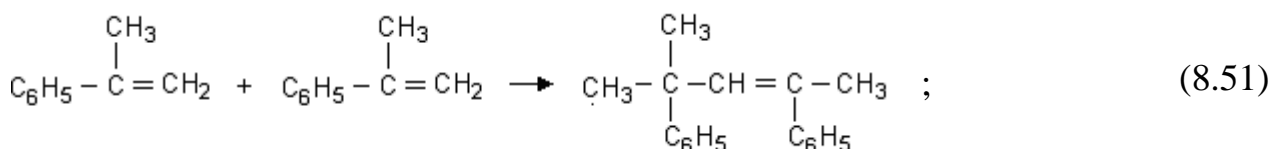
з) нейтрализация муравьиной кислоты водным раствором аммиака с образованием формиата аммония:



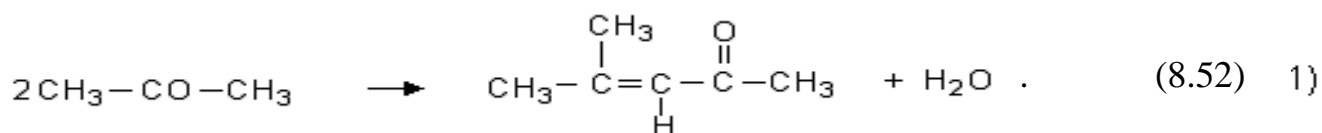
и) дегидратация диметилфенилкарбинола с образованием альфаметилстирола:



к) образование димера альфаметилстирола:



л) образование оксида мезитила:



8.2.2. Промышленный процесс получения гидропероксида ИПБ. После концентрирования с использованием двухступенчатой дистилляции технический гидропероксид имеет состав, % масс:

гидропероксид	90,86
диметилфенилкарбинол	7,00
ацетофенон	1,50
дикумилпероксид	0,60
муравьиная кислота	0,04

В промышленности обычно селективность окисления ИПБ обеспечивается на уровне 91–95 % за счёт особенностей конструктивного оформления реактора с использованием оптимальных значений концентрации гидропероксида в реакционной массе (15–25 %), температуры (100–120 °С). Наиболее активными катализаторами процесса являются резинаты и нафтенаты кобальта (в жидкофазном процессе при температурах выше 100 °С) с добавлением гидропероксида в качестве инициатора в количестве 2,5–3,5 %. Образующийся гидропероксид ИПБ частично подвергается термическому разложению. С повышением температуры скорость распада гидропероксида возрастает. При распаде в основном образуются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и метанол, который окисляется в формальдегид и муравьиную кислоту, являющуюся ингибитором процесса окисления. Для нейтрализации образующейся муравьиной кислоты, которая, кроме того, способна разрушать нержавеющую сталь, применяется водный раствор аммиака.

Чрезмерное снижение температуры уменьшает скорость реакции окисления. Так, за один час при 120 °С выход гипериза составляет 8–10, а при 100 °С – 2–3 % (масс). Распад пероксида заметно начинает протекать уже при концентрации его в реакционной массе 18 %. При повышенных температурах его распад сопровождается взрывом. Даже при оптимальной концентрации гипериза в оксидате содержится от 0,5 до 5 % продуктов распада. При температуре 120–130 °С, давлении 0,5–1 МПа и pH = 8,5–10,5 содержание гидропероксида может составлять до 25 %.

Для проведения процесса могут применяться реакторы различного типа: колонные; с перемешивающими устройствами (каскад реакторов); эрлифтные.

В колонных аппаратах для отвода тепла устанавливают змеевики. Колонные аппараты предпочтительны. В аппаратах, изготовленных из нержавеющей стали марки 1X18H9T, достигаются наилучшие результаты при окислении изопропилбензола. В этом случае процесс протекает также эффективно, как в стек-

лянном или эмалированном оборудовании. Важнейшим показателем, определяющим эффективность процесса, является чистота изопропилбензола.

Вредные примеси различных веществ, ингибирующих процесс окисления, могут попадать в реакционную зону из следующих источников:

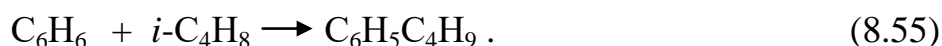
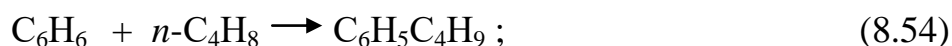
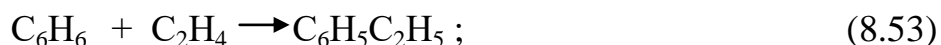
- со свежим изопропилбензолом;
- с возвратным изопропилбензолом;
- в результате побочных реакций;
- с воздухом.

Примесями в свежем ИПБ являются сернистые соединения, непредельные углеводороды, алкилбензолы, гомологи изопропилбензола, фенол.

Из *сернистых соединений* наибольшую опасность представляет тиофен, который содержится в бензоле, поступающем на приготовление изопропилбензола. Тиофен одновременно с бензолом может подвергаться алкилированию пропиленом, а образовавшийся при этом изопропилтиофен практически невозможно отделить от изопропилбензола путём ректификации.

Непредельные углеводороды образуются в процессе алкилирования бензола за счёт полимеризации пропилена на катализаторе алкилирования. Отдельные фракции тримеров пропилена имеют температуру кипения, близкую к температуре кипения изопропилбензола, и трудно отделимы от него.

Алкилбензолы (этилбензол и бутилбензолы) появляются в процессе алкилирования за счёт примесей этилена и бутиленов, содержащихся в пропилене и образуются по реакциям:



Этилбензол и бутилбензолы довольно легко отделить от изопропилбензола ректификацией. Однако если всё же они попадают в чистый изопропилбензол, то скорость процесса его окисления резко снижается.

Фенол систематически обнаруживается в чистом ИПБ с помощью чувствительных колориметрических методов.

Примеси в возвратном ИПБ встречаются в виде фенола, образовавшегося в результате распада гидропероксида на стадии окисления, а также α -метилстирола и ацетофенона.

Примеси, образующиеся в самом процессе окисления, – это в первую очередь продукты глубокого окисления ИПБ, такие как фенол, формальдегид, муравьиная кислота.

Примеси в воздух, применяемый в процессе окисления, могут попадать двумя путями:

- при заборе воздуха вблизи источников выброса топочных газов;
- с машинным маслом, попадающим при компримировании воздуха; даже незначительное присутствие масла в воздухе ингибирует процесс окисления.

Для снижения вредных выбросов абгазы окисления подвергаются каталитическому дожигу. При этом происходит глубокое окисление изопропилбензола кислородом, находящимся в абгазах, на катализаторе ИКТ-12-8.

Разложение гидропероксида изопропилбензола. На этой стадии процесса происходит разложение гидропероксида ИПБ в присутствии концентрированной серной кислоты с образованием фенола и ацетона, а также побочных продуктов: α -метилстирола, кумилфенола, димеров α -метилстирола и смолы. Веществом, ответственным за образование 80–85 % побочных продуктов, является диметилфенилкарбинол, присутствующий в техническом гидропероксиде ИПБ. Ацетофенон в условиях разложения практически не превращается в другие продукты, в то время как 30–40 % ДМФК превращается в α -метилстирол, который выделяют в виде углеводородной фракции совместно с ИПБ.

Разложение гидропероксида проводят в присутствии раствора серной кислоты в ацетоне. Максимальные выходы фенола и ацетона достигаются при концентрации H_2SO_4 , равной 0,07–0,1 % от массы гидропероксида.

Выход целевых продуктов зависит также от температуры. Так, при повышении температуры процесса разложения с 50 до 80 °С выход ацетона снижается почти на 10 % (с 98–99 до 89 %), а фенола – с 98 до 80–82 %.

Вместе с тем при низких температурах (≈ 30 °С) резко возрастает продолжительность процесса и в реакционной массе остаётся неразложившийся гидропероксид. Поэтому оптимальной является температура 50–60 °С. На разложение чаще всего подают разбавленный гипериз, чтобы избежать взрыва.

Разложение проводят в реакторах трёх типов, отличающихся способом отвода тепла реакции. В адиабатическом реакторе (рис. 8.5а) тепло отводят за счёт циркуляции реакционной массы. В проточно-циркуляционной установке (рис. 8.5б) тепло отводят, охлаждая водой трубчатый реактор. При этом часть реакционной смеси подают на дальнейшую переработку, а остальную часть – на циркуляцию. В этом случае рециркуляция повышает выход побочных веществ.

Более совершенным является изотермический реактор (рис. 8.5в), в котором тепло отводят путем испарения избытка ацетона. Такой реактор можно секционировать поперечными перегородками, что снижает выход побочных продуктов за счёт уменьшения времени контакта. Выход фенола и ацетона в этом реакторе может достигать 98 % от теоретического.

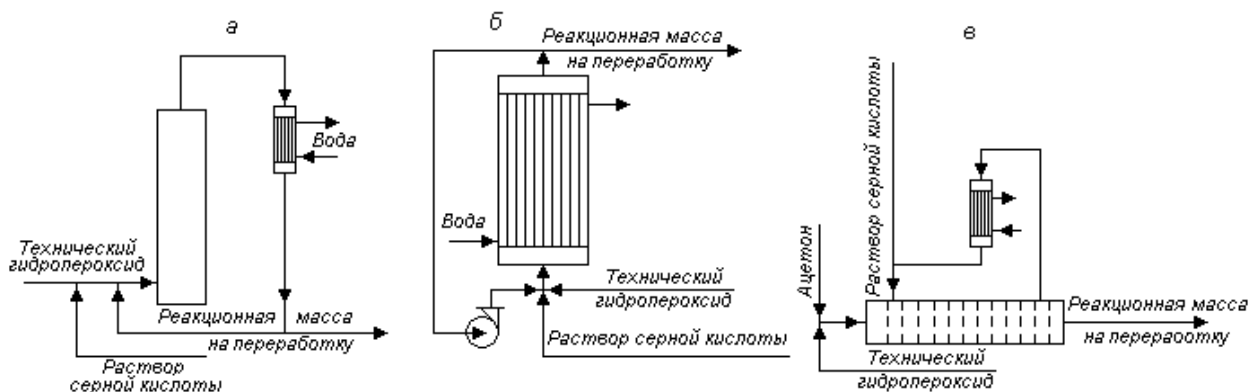
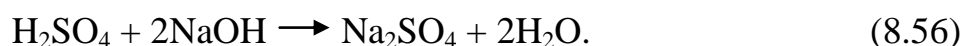
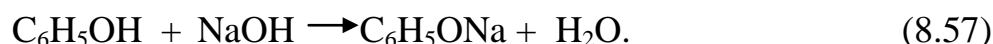


Рис. 8.5. Реакторные узлы для разложения гидропероксида

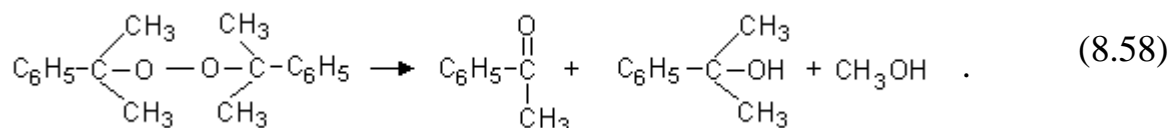
Узел нейтрализации и обводнения РМР. На этой стадии процесса происходит нейтрализация серной кислоты (катализатора процесса разложения гидропероксида), отвод раствора солей, а также распад пероксида изопропилбензола, образующегося в результате побочных реакций на узлах окисления ИПБ и разложения гидропероксида ИПБ. Углеводородную часть реакционной массы подают на разделение в ректификационную колонну. В результате чего образуются ацетоновая и фенольная фракции. Пероксид ИПБ распадается в кубе ректификационной колонны. Основной является реакция нейтрализации H_2SO_4 гидроксидом натрия:



Кроме основной реакции, протекает побочная реакция – образование фенолята натрия:



Пероксид изопропилбензола распадается на ацетофенон, диметилфенилкарбинол и метанол:

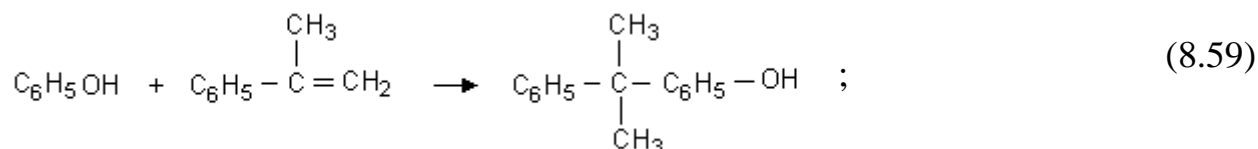


Узел ректификации фенольного потока. На стадии серно-кислотной очистки фенола от примесей в присутствии катализатора (фенолсульфокислоты) происходит конденсация легкокипящих примесей (ацетона, оксида мезитила,

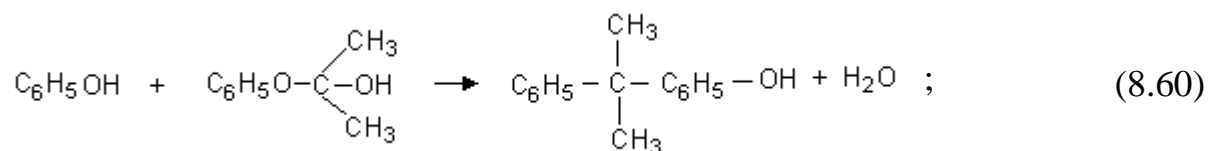
альфаметилстирола, диметилфенилкарбинола) с фенолом при температуре 100–140 °С. Процесс конденсации относится к числу каталитических процессов.

В присутствии фенолсульфокислоты при указанной температуре протекают следующие реакции:

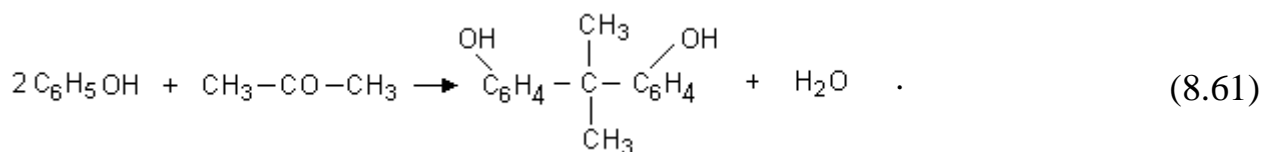
а) фенол конденсируется с альфаметилстиролом с образованием фенилфенилолпропана (кумилфенола):



б) фенол конденсируется с диметилфенилкарбинолом с образованием фенилфенилолпропана (кумилфенола) и воды:



в) фенол конденсируется с ацетоном и образуются дифенилолпропан и вода:



8.2.3. Состав производства

В состав цеха входят отделения:

101 – окисление изопропилбензола, выделение технического моногидропероксида ИПБ, серно-кислотное разложение гипериза, утилизация абгазов;

103 – ректификация реакционной массы разложения (РМР) с выделением товарного фенола и ацетона;

104 – утилизация фенольной смолы и очистка химзагрязнённых стоков;

105 – склад хранения и отгрузки готовой продукции и полупродуктов.

Структурная схема производства фенола и ацетона представлена на рис. 8.6.

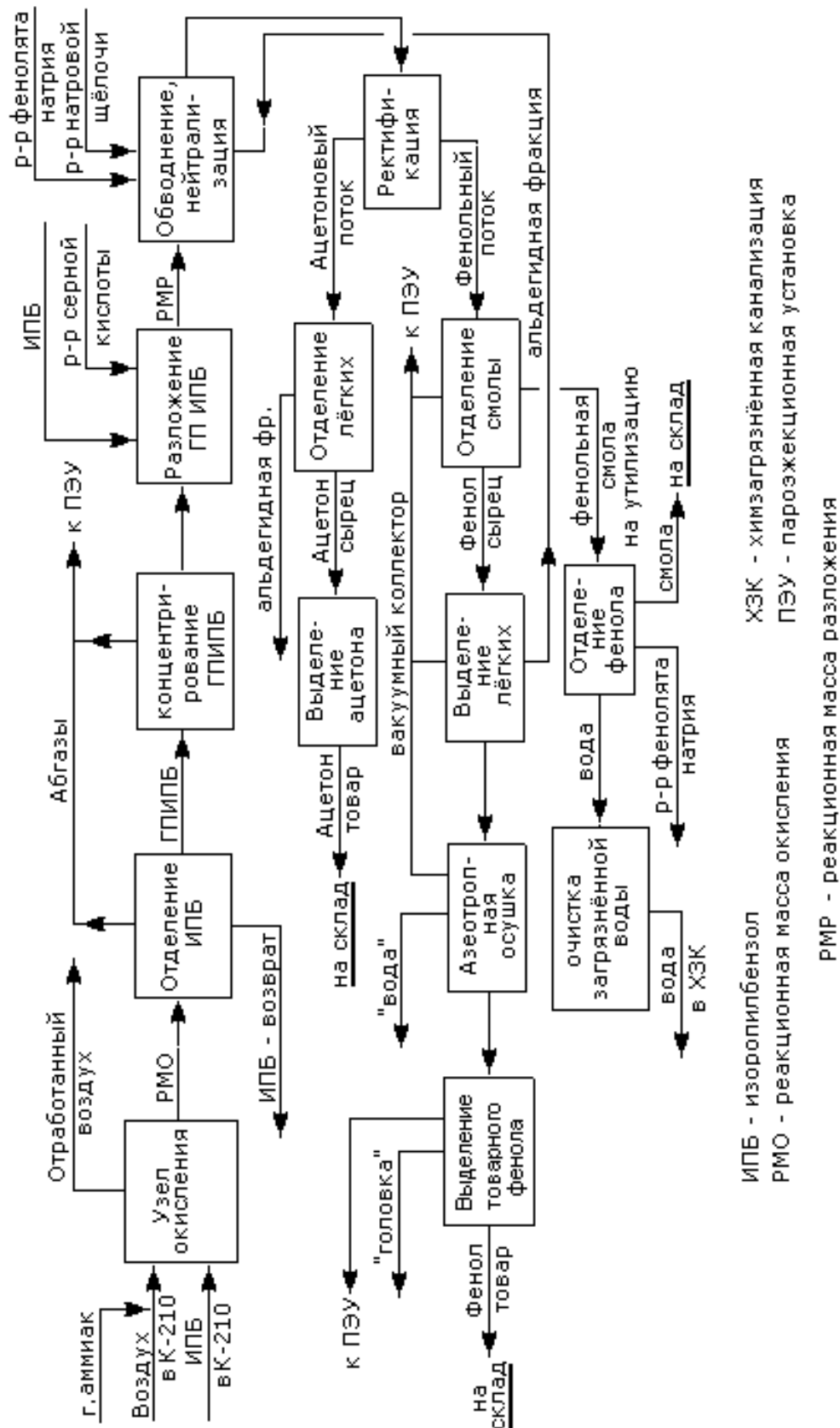


Рис. 8.6. Структурная схема производства фенола и ацетона

8.2.4. Описание производственного процесса. Свежий ИПБ смешивают с непрореагировавшим на стадии окисления изопропилбензолом (рецикл ИПБ). Смесь, называемую шихтой, отстаивают от воды и подают на стадию окисления. Сюда же направляют воздух (окислитель), газообразный аммиак и водяной пар для нейтрализации образующейся в процессе окисления кислоты.

Непрореагировавший кислород, инертные продукты и пары ИПБ (абгазы) отводят в газовой фазе на стадию утилизации углеводородов. Продукты реакции (оксидат) в жидком виде выводят на стадию выделения непрореагировавшего изопропилбензола, который отправляют на смешение со свежим ИПБ и далее – в начало процесса. Освобождённую от ИПБ реакционную массу, содержащую гидропероксид ИПБ, отводят на стадию концентрирования гидропероксида, который далее подают на стадию разложения. Сюда же подают раствор H_2SO_4 в качестве катализатора. Продукты разложения непрерывно отводят в жидком виде на стадию нейтрализации и обводнения.

При нейтрализации РМР образующиеся соли перераспределяются между водной и углеводородной средой, что создаёт серьёзные технологические трудности при последующей ректификации углеводородов. Соли выкристаллизовываются и оседают на поверхности теплообмена, контактных устройств, в щелях и зазорах насосов и запорной арматуры. Для предупреждения этого явления РМР разбавляют водой в отношении 1:1 перед нейтрализацией.

Нейтрализованную и обводнённую РМР разделяют на стадии фракционирования, оттуда выводят две фракции: ацетоновую и фенольную. Ацетоновую фракцию (ацетоновый поток) последовательно очищают от легкокипящих примесей и направляют на стадию выделения товарного ацетона. Фенольную фракцию (фенольный поток) на соответствующих стадиях очищают от высококипящих примесей (смол), легкокипящих примесей и подвергают глубокой осушке. Затем очищенный поток направляют на выделение товарного фенола.

Жидкие отходы, фенольную смолу, химически загрязнённую воду, раствор фенолятов направляют на стадию утилизации.

8.2.5. Описание технологической схемы (рис. 8.7).

Окисление изопропилбензола технологическим воздухом в присутствии водного раствора аммиака (колонна К-210).

Технологический режим

Давление, МПа:

верх колонны..... 5,0

куб колонны 6,0

Температура по секциям, °С:

1-я секция 120

2-я секция 118

3-я секция 116

4-я–8-я секции 113–110

Скорость окисления, % масс./ч 5,8

Время контакта, ч 2,58

Содержание и прирост ГП ИПБ

в окислительной шихте, % масс..... 3,0

Содержание и прирост ГП ИПБ по секциям, %:

1-я секция (6,73–3,00) = 3,73

2-я секция (8,34–6,73) = 1,61

3-я секция (9,95–8,34) = 1,61

4-я секция (11,56–9,95) = 1,61

5-я секция (13,17–11,56) = 1,61

6-я секция (14,78–13,17) = 1,61

7-я секция (16,39–14,78) = 1,61

8-я секция (18,00–16,39) = 1,61

Свежий изопропилбензол подают в емкость Е-201. В нее же насосом Н-227 подают возвратный ИПБ из емкости Е-226 и водную смесь ИПБ из барометрических сборников Е-226/1-3 узла перегонки РМО.

В ёмкость Е-201 предусмотрена также подача реакционной массы из ёмкости Е-218 для введения в колонну с окислительной шихтой гидропероксида, которая является инициатором процесса окисления.

В емкости Е-201 ИПБ отстаивают от воды. Окислительная шихта самотеком поступает из емкости Е-201/1 в емкость Е-201/2 по линии перелива для дополнительного отстоя от воды. Водный слой из Е-201/1 сливают через гидроза-

твор в емкость Е-245, а из Е-201/2 периодически через смотровой фонарь в Е-345, оттуда насосом Н-346 откачивают в емкость Е-201/1.

Осушенную окислительную шихту из емкости Е-201/2 насосом Н-202 подают в теплообменник Т-203, где нагревают теплом реакционной массы окисления.

Окислительную шихту из теплообменника Т-203 подают в подогреватель Т-204, в который подают пар с давлением 0,6 МПа, и далее шихту отправляют в верхнюю часть колонны окисления К-210.

Технологический воздух подают в колонны окисления через фильтр Ф-205, в котором его очищают от масла, окалины и механических примесей, а затем – в подогреватель Т-206, где нагревают паром с давлением 0,6 МПа.

В линию технологического воздуха перед Ф-205 подают аммиак.

После подогревателя Т-206 в линию технологического воздуха подается пар с давлением 1 МПа для образования водного раствора аммиака.

Воздух с водным раствором аммиака направляют в нижнюю часть колонны К-210.

Окисление изопропилбензола – процесс экзотермический. Съем тепла реакции осуществляется захлажденным паровым конденсатом, который подают из емкости Е-208 насосом Н-209 в решиферы колонны К-210. В табл. 8.8 представлен материальный баланс К-210.

Таблица 8.8

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	%, масс.	кг/ч	%, масс.	кг/ч	%, масс.
1	ИПБ	20 000	85,9	-	-	13 988,6	71,58
2	Ацетофенон	-	-	-	-	97,7	0,50
3	ДМФК	-	-	-	-	201,3	1,03
4	Гипериз	-	-	-	-	5 251,2	26,87
5	«Кислые»	-	-	-	-	3,9	0,02
6	Кислород	623,1	2,7	74,2	2,0	-	-
7	Инертные газы	2 343,9	10,1	2344	75,0	-	-
8	Аммиак	100,0	0,4	-	-	-	-
9	Формиат аммония	-	-	656,0	17,6	-	-
10	Вода	200,0	0,9	200,0	5,4	-	-
ИТОГО		23 267,0	100,0	3724	100,0	19 542,9	100,0

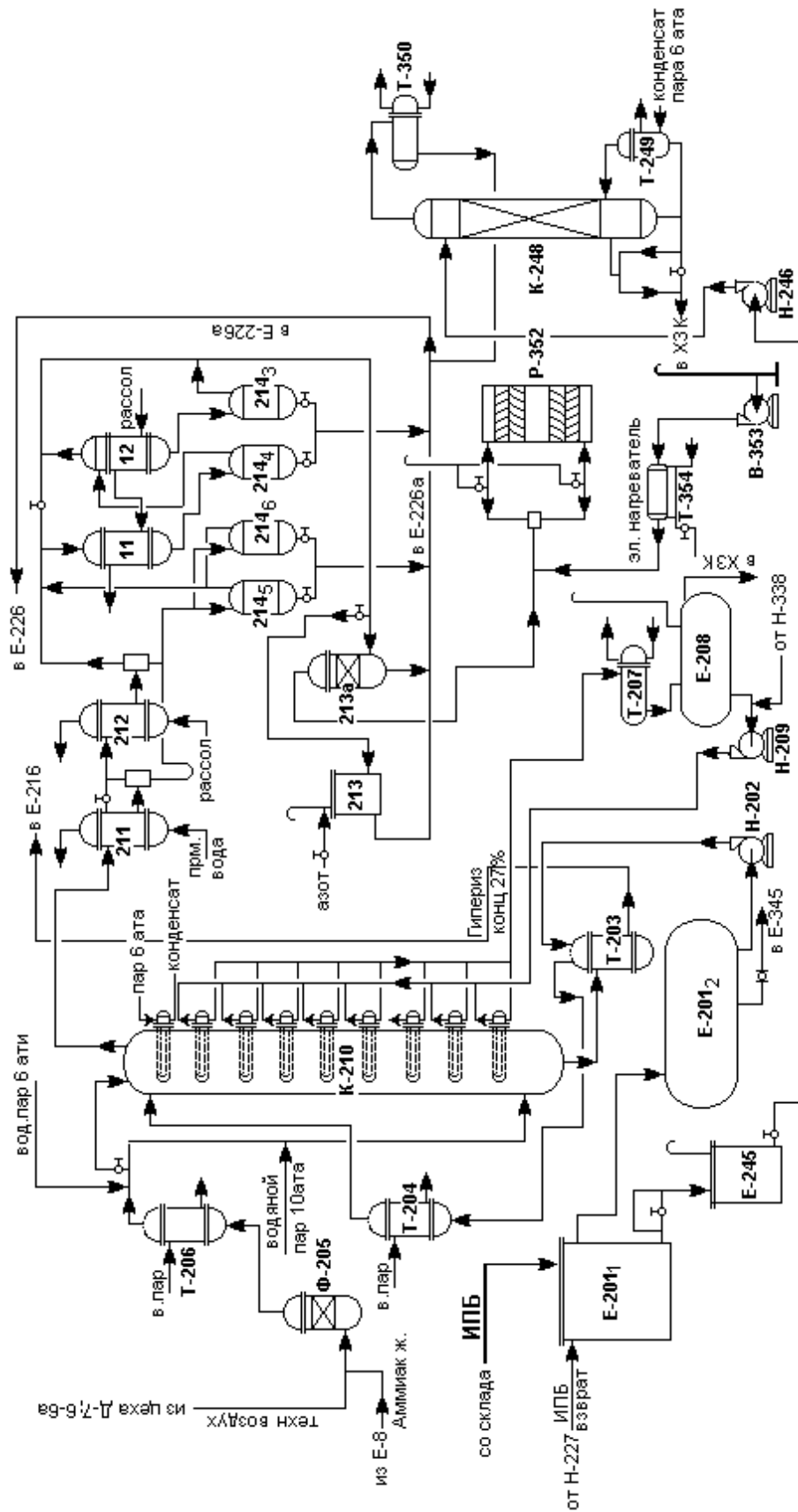


Рис. 8.7. Технологическая схема узла окисления ИПБ

РМО из куба колонны К-210, охлажденная захолаженным паровым конденсатом, подаваемым постоянно в решифер девятой секции колонны К-210, поступает в теплообменник Т-203, где охлаждается окислительной шихтой, и далее – в емкость Е-218 узла перегонки РМО.

Абгазы вместе с парами изопропилбензола, гидропероксида ИПБ и "кислыми" примесями сверху колонны окисления К-210 поступают в конденсатор Т-211, где их охлаждают водой и где конденсируется основная часть ИПБ, а затем – в рассольный конденсатор Т-212 и далее – на дополнительную очистку.

Конденсат из аппаратов Т-211 и Т-212 сливают в емкость Е-214 и далее направляют в емкость Е-226.

Несконденсировавшиеся в конденсаторах Т-211 и Т-212 абгазы проходят дополнительную очистку от ИПБ на вихревых конденсаторах. Углеводородный конденсат из вихревых теплообменников сливают в емкость Е-214.

Конденсат из сепаратора Е-213 сливают в емкость Е-226.

Абгазы далее поступают в сепаратор Е-213а и на узел каталитического дожига.

Химически загрязненную воду из емкости Е-201₁ подают насосом Н-246 в отпарную колонну К-248 для очистки ее от ИПБ и других примесей.

Углеводородный слой из емкости Е-245 сливают в емкость Е-345.

В колонне К-248 установлены два блока пленочных тарелок. Кубовую жидкость колонны нагревают в кипятильнике Т-249, обогреваемом паровым конденсатом с давлением 0,6 МПа.

Пары с верха колонны К-248 конденсируют в водяном конденсаторе Т-350. Конденсат сливают в сборник Е-226а₃. Очищенную от органических примесей воду из куба колонны сливают в ХЗК.

Узел перегонки реакционной массы окисления (колонны К-220 и К-230)

Технологический режим

К-220

Давление верха, КПа	26,5
Давление в кубе, КПа	40,0
Температура верха, °С	53,0
Температура куба, °С	87,0
Температура питания, °С	55,0

К-230

Давление верха, КПа	2,6
Давление в кубе, КПа	8,0
Температура верха, °С	28,0
Температура куба, °С	95
Температура питания, °С	37,0

Технологическая схема узла приведена на рис. 8.8.

Перегонку реакционной массы окисления (РМО) производят в две стадии на четырех параллельно работающих системах под глубоким вакуумом при температуре до 98 °С.

На первой стадии РМО отделяют от изопропилбензола (возвратного ИПБ). Реакционная масса окисления из теплообменника Т-203 поступает в емкость Е-216, оттуда ее насосом Н-217 через ёмкость Е-218 подают наверх колонны К-220, материальный баланс которой приведен в табл. 8.9.

Таблица 8.9

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	%, масс.	кг/ч	%, масс.	кг/ч	%, масс.
1	ИПБ	13 988,6	71,58	14 967,3	95,76	774,58	19,8
2	Ацетофенон	97,7	0,50	23,4	0,15	74,32	1,9
3	ДМФК	201,3	1,03	36,0	0,23	129,10	3,3
4	ГПИПБ	5 251,1	26,87	600,2	3,84	2934	75,0
5	«Кислые»	3,9	0,02	3,1	0,02	Следы	
ИТОГО		19 543	100,0	15 630	100,00	3912	100,0

Отделение непрореагировавшего изопропилбензола (узел колонны К-220)

Вакуум в колонне К-220 создают *трехступенчатой* паровэжекционной установкой ПЭУ-224.

Кубовую жидкость колонны К-220 нагревают в кипятильнике Т-221 паром с давлением 0,35 МПа.

Пары ИПБ и других легкокипящих компонентов поступают из колонны К-220 в водяной конденсатор Т-222. Несконденсированные пары поступают в рассольный конденсатор Т-223. Конденсат из конденсаторов Т-222 и Т-223 (возвратный изопропилбензол) сливают в емкость Е-226а.

Несконденсированные газы поступают на вход ПЭУ-224. Конденсат из конденсаторов ПЭУ сливают в барометрический сборник Е-226а.

В емкость Е-226а подают конденсат из сепаратора Т-213, емкостей Е-214/₃₋₆ и конденсатора Т-350. Возвратный ИПБ с водой из Е-226а вместе с избытком захоложенного парового конденсата из емкости Е-208 насосом Н-227 возвращают в емкость Е-201 узла окисления ИПБ для удаления воды.

Для нейтрализации НСООН и других кислых примесей в возвратном ИПБ на всасывание насоса Н-227 подают 10-процентный раствор NaOH насосом Н-516.

На второй стадии отделяют остатки ИПБ под более глубоким вакуумом. Кубовая жидкость колонны К-220 самотеком поступает на питание колонны К-230.

Выделение технического гидропероксида ИПБ (узел колонны К-230). Вакуум в колонне К-230 создается *пятиступенчатой* ПЭУ-234.

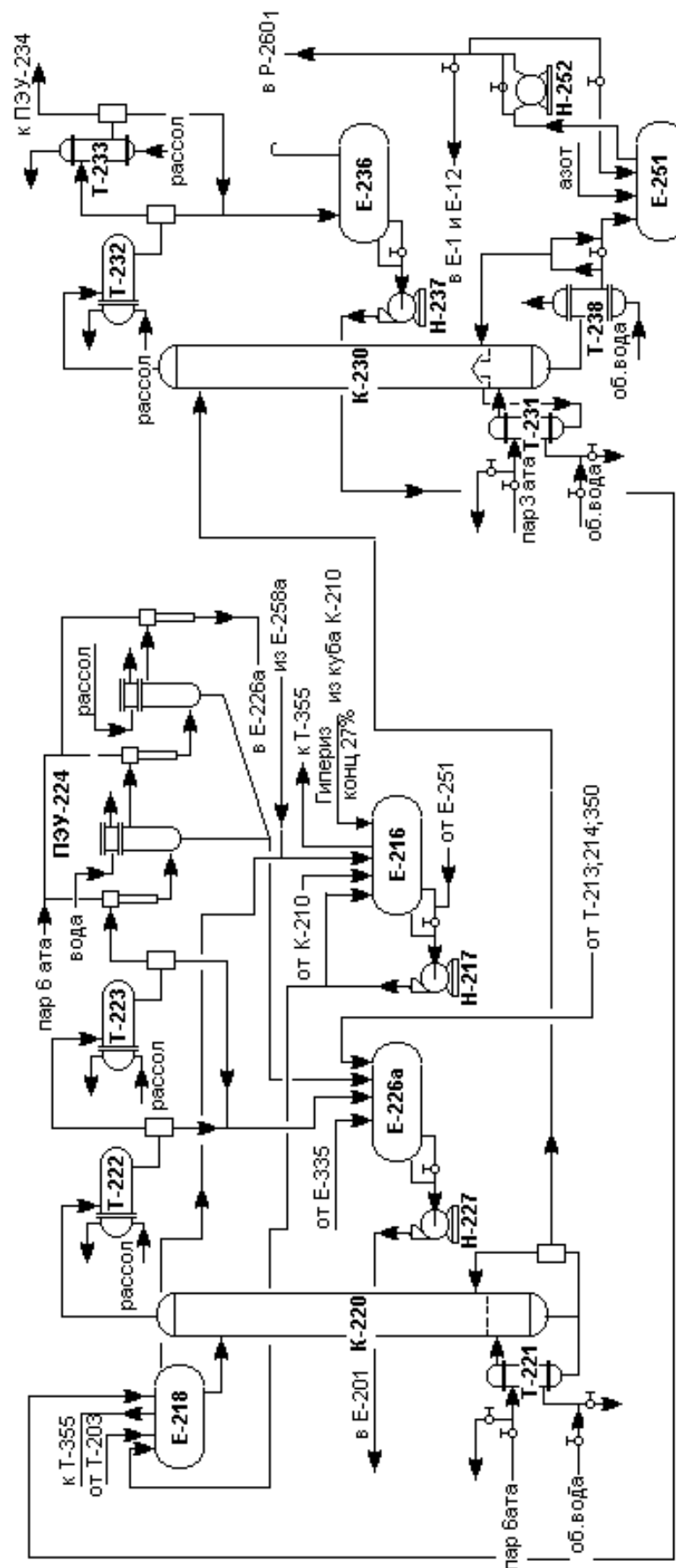


Рис. 8.8. Технологическая схема перегонки РМО

Тепло в куб колонны подводят циркуляцией части кубового продукта колонны через кипятильник Т-231, в который подают пар давлением 0,35 МПа.

В табл. 8.10 приведен материальный баланс колонны К-230.

Таблица 8.10

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	%, масс.	кг/ч	%, масс.	кг/ч	%, масс.
1	ИПБ	774,6	19,8	2 417	80,8	75,9	0,76
2	Ацетофенон	74,3	1,9	32	1,07	221	2,21
3	ДМФК	129,1	3,3	98	3,27	5 92,1	5,93
4	ГПИПБ	2 934	75,0	435	14,52	9 096	91,1
5	«Кислые»	Следы		10	0,34	-	-
ИТОГО		12 977	3 912	2 992	100,0	9 985	100,0

Пары с верха колонны К-230 подают последовательно в рассольные конденсаторы Т-232 и Т-233. Конденсат из конденсаторов Т-232 и Т-233 сливают в сборник Е-236, откуда насосом Н-237 подают на вход в К-220 (емкость 218).

Несконденсированные газы из конденсатора К-233 подают на ПЭУ-234.

Технический гидропероксид ИПБ из куба колонны К-230 самотеком через водяной холодильник Т-238 поступает в подземную емкость Е-251.

В связи с высоким содержанием гидропероксида ИПБ в кубовой жидкости внизу колонны К-230 установлена «полуглухая» тарелка, что даёт возможность обеспечить работу колонны с "сухим" кубом для уменьшения времени пребывания гидропероксида ИПБ в зоне повышенной температуры.

Отдувки из емкостей Е-218 и Е-216₂ и конденсатора Т-234а объединяют в общий коллектор и направляют в рассольный конденсатор Т-355. Жидкость из конденсатора Т-355 сливают в сборник Е-226а₃.

Разложение гидропероксида на фенол и ацетон в присутствии катализатора (серной кислоты) производят на двух параллельно работающих системах под атмосферным давлением при температуре 50–70 °С (рис. 8.9).

Гипериз из Е-251₂ насосами Н-252₁₋₃ подают в реактор разложения 260.

Серную кислоту из емкости Е-254 насосом Н-255 откачивают в мерник 254а, откуда она самотеком подается через смотровой фонарь в циркулирующую реакционную массу разложения на всасывание насоса Н-259.

Кислую реакционную массу разложения перед входом в реактор 260 смешивают с гидропероксидом изопропилбензола в смесителе.

Съем тепла реакции разложения осуществляют циркуляцией охлажденной РМР насосом Н-259 по схеме: насос Н-259 → реактор 260 → холодильники 262/1,2 → насос Н-259.

Циркулирующую реакционную массу разложения охлаждают в двух последовательно включенных в схему водяных холодильниках Т-262.

Для конденсации паров ацетона на коллекторе отдувок аппаратов 260 и 262 установлен рассольный холодильник 261. Конденсат из холодильника 261 сливают обратным ходом в аппараты 260 и 262.

РМО после реактора 262/2 через смотровой фонарь подают в емкость 360. В этой емкости, установленной между первой и второй реакторной системой, происходит полное разложение гипериза за время пребывания 7 мин при температуре 50–55 °С и атмосферном давлении.

Реакционную массу разложения из промежуточной емкости 360 насосами 361 подают на вторую реакторную систему, в состав которой входят: а) подогреватель 262₅; б) реакторы 362_{1,2}, холодильник 262₆ для разложения гидропероксида дикумила.

Реакционная масса разложения поступает в трубное пространство пароконденсатного подогревателя 262₅, после которого нагретая реакционная масса разложения последовательно поступает в реакторы 362₁ и 362₂.

Для достижения 25-минутного пребывания продукта в реакторах в зависимости от нагрузок работают один реактор 362/1 либо оба реактора 362₁₋₂.

Разложение дикумилпероксида – процесс экзотермический. Во избежание вскипания паров ацетона во второй реакторной системе создают избыточное давление насосами 361.

Продукты реакции после второй реакторной системы поступают в холодильник 262/6, где охлаждаются до 40 °С и далее через смеситель 253а – на нейтрализацию в емкость 265а₁.

Съем тепла продуктов реакции ведут подачей воды в холодильник 262₆.

В табл. 8.11 приведен состав РМО.

Таблица 8.11

Количество и состав реакционной массы разложения

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.
1	Ацетон	3 935,9	34,8
2	ИПБ	90,5	0,8
3	α -Метилстирол	214,9	1,9
4	Фенол	6 118,6	54,1
5	Ацетофенон	192,3	1,7
6	ДМФК	90,5	0,8
7	Метанол	11,3	0,1
8	Димер α -метилстирола	113,1	1,0
9	Производные фенола	350,6	3,1
10	Смола	181,0	1,6
11	Серная кислота	11,3	0,1
ИТОГО		11 310	100,0
12	Вода	35	0,3
ВСЕГО		11 345	100,3

Нейтрализация и обводнение РМР, фракционирование РМР (рис. 8.10).

Нейтрализацию кислых примесей ведут с помощью NaOH, а отмывку полученных солей и обводнение РМР – паровым конденсатом в смесителе 253а и в емкости 265а при атмосферном давлении.

«Кислую» РМР из систем разложения и паровой конденсат подают в смеситель 253а. Для нейтрализации серной кислоты в смеситель 253а подают 10-процентный раствор NaOH насосом Н-277, а также альдегиды на осмоление.

Обводнённая и нейтрализованная РМР поступает в емкость 265а₁, где смесь расслаивается. Из нижнего слоя непрерывно отводят раствор солей, а из верхнего углеводородного слоя – РМР по переливной линии в емкость 265а₂, где РМР дополнительно отстаивают от водно-солевого раствора. В емкость 265а₂ также подают дистиллят колонны 300а. В линию перелива поступает также дистиллят колонны 430.

Водно-солевой раствор вместе с РМР из нижней части емкости поз. 265а₂ подают насосом Н-267а в смеситель 253а, а затем в емкость 265а₁ для равномерного обводнения реакционной массы и исключения возможности накопления водно-солевого раствора в емкости 265а₂.

Водно-солевой раствор из емкости 265а₁ подают насосом Н-267б на переработку в емкость 435. Нейтрализованную и обводнённую РМР подают на ректификацию. Ее состав приведен в табл. 8.12.

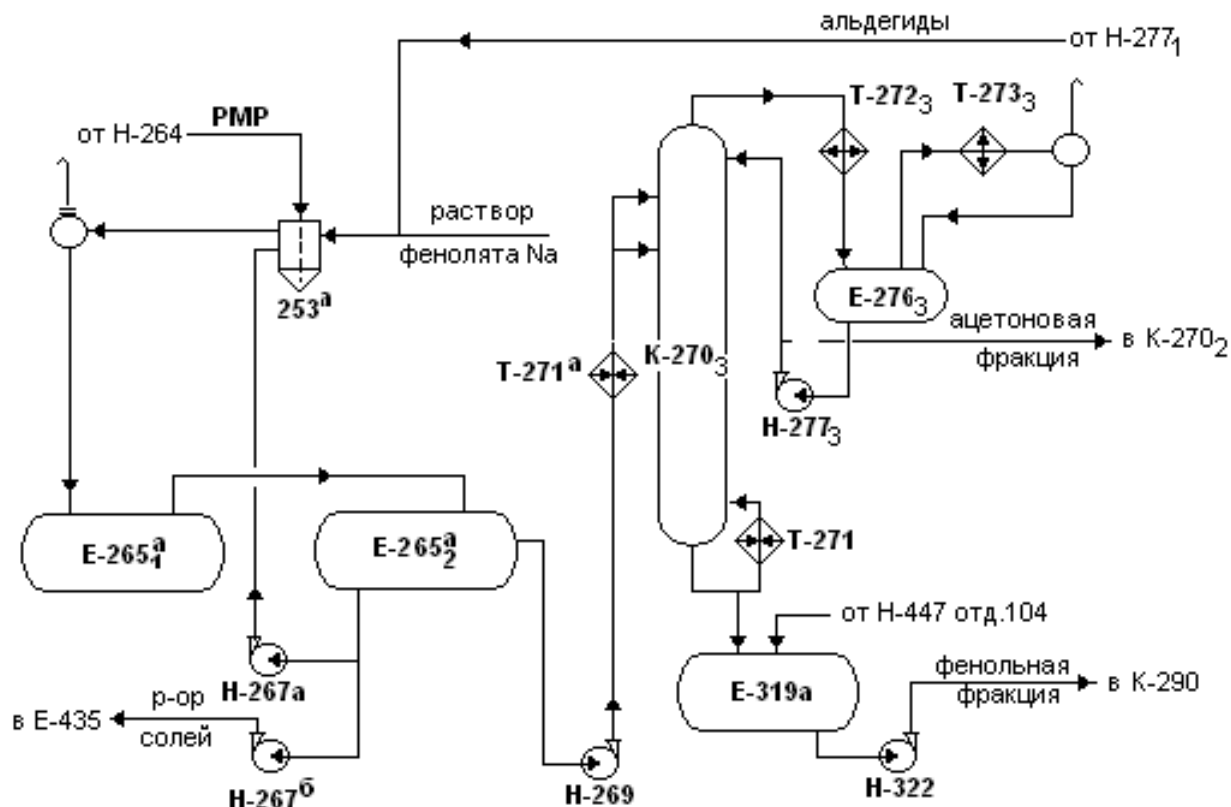


Рис. 8.10. Технологическая схема фракционирования РМР

Таблица 8.12

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.
1	Ацетон	3 935,9	29,9
2	Вода	1 835,6	13,9
3	ИПБ	90,5	0,7
4	α -Метилстирол	214,9	1,6
5	Фенол	6 118,6	46,5
6	Ацетофенон	192,3	1,5
7	ДМФК	90,5	0,7
8	Димер α -метилстирола	113,1	0,9
9	Производные фенола	350,6	2,7
10	Смола	181,0	1,4
11	Соли	23,0	0,2
ИТОГО		13 146,0	100,0

Разделение обводнённой РМР на ацетоновую и фенольную фракции проводят в колонне К-270₃, в которой установлено 56 клапанно-ситчатых тарелок.

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,1
Температура верха, °С	85
Температура куба, °С	125
Флегмовое число	2
Содержание фенола в дистилляте, не более, %	3,0
Содержание ацетона в кубовом продукте, не более, %	1,0

На питание колонны К-270₃ РМР, отстоявшуюся от солей в емкости 265а₂, подают насосом Н-269. Нагрев питания ведут в подогревателе в Т-271а паровым конденсатом, взятым с узла перегонки РМО.

Тепло в колонну К-270₃ подводят с помощью кипятильника Т-271₃, в который подают пар с давлением 0,16 МПа.

Кубовую жидкость колонны (фенольную фракцию) подают в емкость Е-319а, куда насосом Н-447 также направляют фенол-сырец.

Пары ацетона-сырца из колонны К-270₃ подают в водяной конденсатор Т-272₃. Несконденсированные пары из конденсатора подают далее в рассольный конденсатор Т-273₃. Жидкость из конденсаторов сливают в сборник Е-276₂. Отдувку из сборника Е-276₂ направляют в конденсатор Т-273₃.

Ацетон-сырец из сборника Е-276₂ насосами Н-277_{2,3} подают на флегму колонны К-270₃, а избыток – на первую колонну ацетонового потока К-270₂.

В табл. 8.13 представлен материальный баланс колонны К-270₃.

Таблица 8.13

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Ацетон	3 881	29,5	3 855,4	79,3	33,0	0,4
2	Альдегидная фракция	55,5	0,4	55,2	1,1	-	-
3	Вода	1 836	13,9	841,5	17,3	842,7	10,2
4	ИПБ	90,5	0,7	43,8	0,9	41,3	0,5
5	α-Метилстирол	215	1,6	38,9	0,8	181,8	2,2
6	Фенол	6 119	46,5	29,2	0,6	6 204,7	75,1
7	Ацетофенон	192,3	1,5	-	-	190,0	2,3
8	ДМФК	90,5	0,7	-	-	90,9	1,1
9	Димер α-метилстирола	113,1	0,9	-	-	115,7	1,4
10	Сложный фенол	350,6	2,7	-	-	355,3	4,3
11	Смола	181,0	1,4	-	-	181,8	2,2
12	Соли	23,0	0,2	-	-	24,8	0,3
ИТОГО		13 146	100	4 864	100	8 262	100

Технологическая схема ацетонового потока показана на рис. 8.11.

Отгонку "альдегидной фракции" (ацетальдегида, метилформиата и др.) из ацетона-сырца проводят в ректификационной колонне К-270₂.

Технологический режим

Давление верха, МПа.....	0,1
Давление куба, МПа	0,11
Температура верха °С	53
Температура куба °С.....	80
Флегмовое число	450
Количество решетчатых тарелок.....	61

Кубовую жидкость колонны 270₂ нагревают в кипятильниках 271, в которые подают пар с давлением 0,6 МПа.

Пары ацетона-сырца и "альдегидной фракции" поступают с верха колонны в два параллельно работающих водяных конденсатора Т-272_{1,2}. Несконденсированные пары из этих конденсаторов поступают в рассольный конденсатор Т-273₂.

Жидкость из конденсаторов Т-272, Т-273 сливают в сборник Е-276₁. Отдувку из сборника направляют в конденсатор Т-273₂. В колонну К-270₂ одноступенчатым вакуумным эжекторным насосом Н-289 подают на конденсацию водяной пар.

Ацетон-сырец вместе с альдегидной фракцией из сборника Е-276₁ насосом Н-277 подают на флегму колонны К-270₂, а избыток – в смеситель А-253а, где осмольются ацетальдегид и метилформиат, и нейтрализуются органические кислоты.

В табл. 8.14 представлен материальный баланс колонны К-270₂.

Выделение товарного ацетона (узел ректификационной колонны К-280).

Технологический режим К-280/280а

Давление верха, МПа.....	0,1
Давление куба, МПа	0,11
Температура верха °С	56
Температура куба °С.....	104
Флегмовое число	3
Количество колпачковых тарелок, шт.:	
в колонне К-280.....	70
в колонне К-280а.....	52

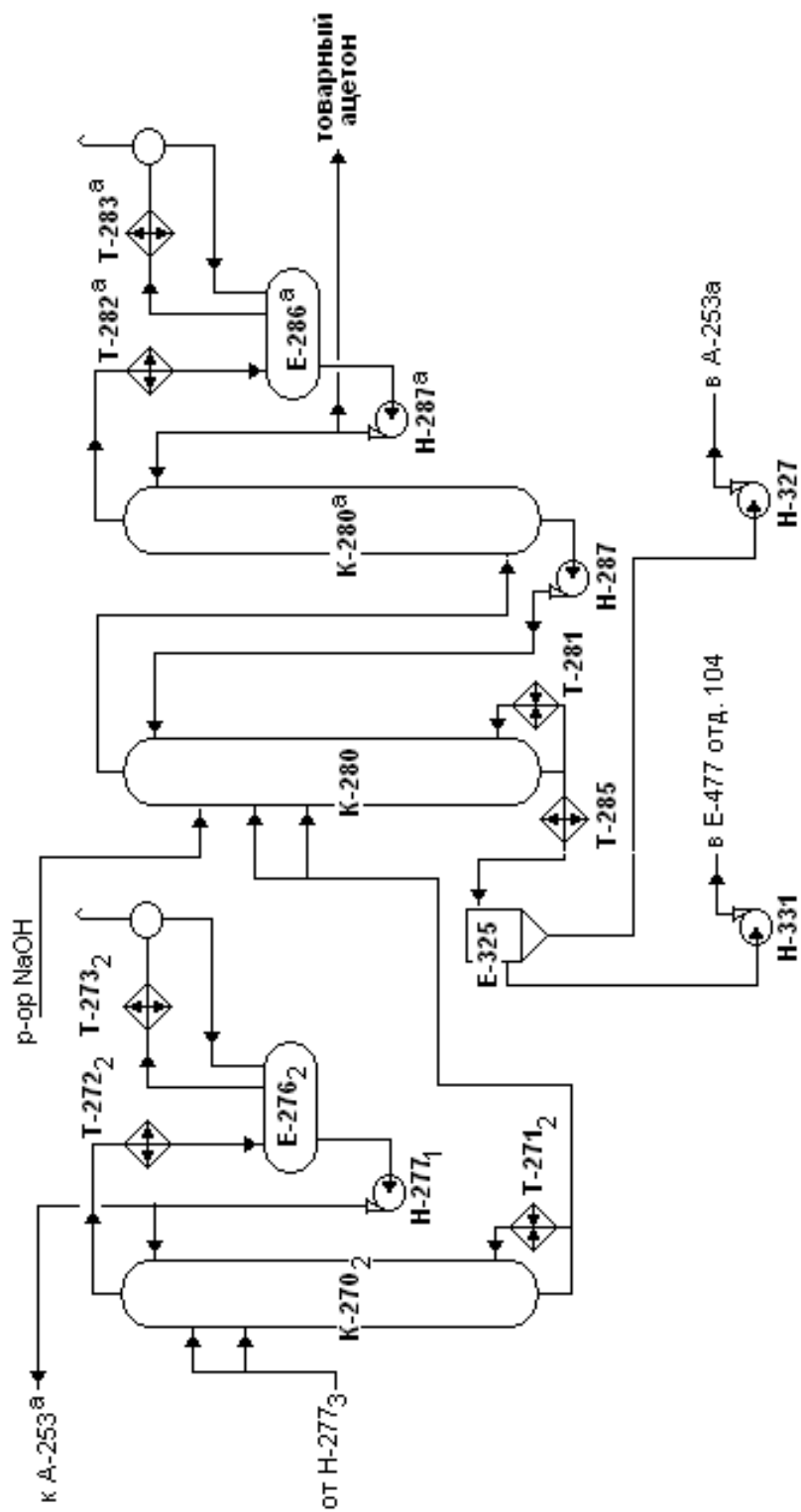


Рис. 8.11. Технологическая схема ацетонового потока

Ректификационный узел включает в себя две колонны: К-280 и К-280а, работающие по принципу разрезной ректификационной колонны.

Питанием колонны К-280 служит кубовая жидкость колонны К-270₂, которую подают насосом Н-288а (табл. 8.14).

Таблица 8.14

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Ацетон	3 856	79,3	48	46,5	3 829,5	80,2
2	Альдегидная фракция	55	1,1	55	53,5	-	-
3	Вода	841	17,3	-	-	842,8	17,5
4	ИПБ	44	0,9	-	-	43,3	0,9
5	α-Метилстирол	39	0,8	-	-	38,5	0,8
6	Фенол	29	0,6	-	-	28,9	0,6
ИТОГО		4 864	100,0	103	100,0	4 816,0	100,0

Тепло в колонну К-280 подводят с помощью кипятильника Т-281, в который подают пар с давлением 0,6 МПа.

Для нейтрализации кислых примесей в ацетоне в колонну К-280 подают 10-процентный раствор NaOH.

Пары ацетона из колонны К-280 поступают в кубовую часть колонны К-280а, кубовую жидкость которой насосом Н-287 возвращают на верхнюю тарелку колонны К-280 в качестве флегмы.

Пары ацетона сверху колонны К-280а подают в параллельно работающие водяные конденсаторы Т-282 и Т-282а.

Несконденсированные пары из конденсаторов Т-282 и Т-282а поступают в рассольный конденсатор Т-283а. Жидкую фазу из Т-282, Т-282а и Т-283а сливают в сборник Е-286а. Газы из конденсатора Т-283а направляют на ПЭУ-289.

Ацетон из сборника Е-286а насосом Н-287а подают на орошение колонны К-280а, а балансовый избыток в виде товарного ацетона – на склад.

Вакуум в колоннах К-280а и К-280 создают одноступенчатым вакуумным эжекторным насосом Н-289. В его работе используют пар 1,6 МПа. Водяной пар после эжектора Н-289 подают в колонну 270₂ на конденсацию.

Кубовую жидкость колонны К-280 подают через водяной холодильник Т-285 и флорентийский сосуд Е-325, оттуда насосом Н-331 направляют в емкость Е-477 отделения 104 для утилизации ацетона и фенола из сточных вод.

В табл. 8.15 представлен материальный баланс колонны К-280.

Таблица 8.15

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Ацетон	3 829	80,2	3 828,7	99,98	-	-
2	Вода	842,8	17,5	0,8	0,02	842,8	88,5
3	ИПБ	43,3	0,9	-	-	43,3	4,5
4	α -Метилстирол	39	0,8	-	-	38,5	4,0
5	Фенол	28,9	0,6	-	-	28,9	3,0
ИТОГО		4 864	100,0	3 829,5	100,0	953,5	100,0

Фенольный поток – выделение товарного фенола (рис. 8.12).

Отделение фенола от смолы (узел ректификационной колонны К-290).

Технологический режим

Давление верха (остаточное), КПа 130

Давление куба (остаточное), КПа 210

Температура верха, °С 106

Температура куба, °С 156

Флегмовое число 0,5

Число решетчатых тарелок, шт. 52

Питанием колонны К-290 служит фенол-сырец, подаваемый насосом Н-322 из емкости Е-319а. Тепло в куб колонны К-290 подводят подачей в кипятильник Т-291 пара с давлением 1,6 МПа.

Кубовую жидкость колонны К-290 (фенольную смолу) насосами Н-298 отводят в емкость Е-406 отделения 104.

В кубовую часть колонны К-290 насосом Н-317 подают кубовый продукт колонны К-310.

Пары фенола-сырца из колонны К-290 поступают в водяной конденсатор Т-292, после которого газовую фазу подают в сепаратор 294, где ее освобождают от капель жидкости и далее направляют к вакуумному эжекторному насосу ПЭУ-364₂. Жидкую фазу сепаратора Е-294 сливают в сборник Е-296. В Е-296 подают жидкость из сепаратора Е-316 и насосом Н-317 в "головку" колонны К-310.

Фенол-сырец из сборника Е-296 насосом Н-297 подают на флегму колонны К-290 и на питание колонны К-300а через подогреватель Т-309а. В табл. 8.16 приведен материальный баланс колонны К-290.

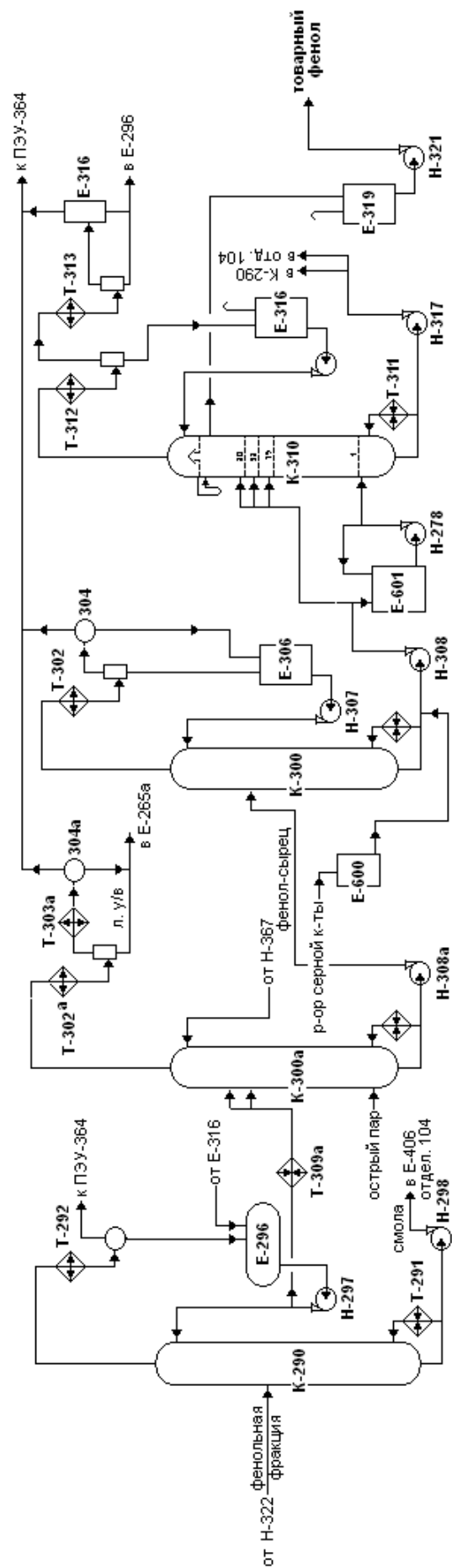


Рис. 8.12. Технологическая схема фенольного потока

Таблица 8.16

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Ацетон	27	0,31	-	-	-	-
2	Вода	720	8,23	720	9,53	-	-
3	ИПБ	35	0,40	35	0,46	-	-
4	АМС	157	1,79	157	2,08	-	-
5	Фенол	6 925	79,17	6 583	87,10	342	29,41
6	Ацетофенон	229	2,62	60	0,79	163	14,02
7	ДМФК	80	0,91	3	0,04	77	6,62
8	Димер АМС	96	1,10	-	-	96	8,25
9	Производные фенола	303	3,46	-	-	303	26,05
10	Смола	153	1,75	-	-	159	13,67
11	Соли	23	0,26	-	-	23	1,98
ИТОГО		8 748	100,0	7 558	100,0	1 163	100,0

Отделение от фенола легкокипящих компонентов (узел ректификационной колонны К-300а).

Технологический режим

Температура верха, °С.....	51
Давление верха остаточное, КПа	130
Давление куба остаточное, КПа.....	210
Температура куба, °С.....	93
Флегмовое число.....	1
Число решётчатых тарелок, шт.	41

Кубовую жидкость колонны нагревают в кипятильнике Т-301а водяным паром с давлением 1,6 МПа и отводят насосом Н-308а на питание К-300.

Для улучшения отгонки углеводородов в куб колонны подают острый перегретый пар с давлением 0,6 МПа.

Дистиллят колонны подают в водяной дефлегматор Т-302а. Неконденсируемые углеводороды направляют на вторую ступень конденсации в конденсатор Т-303а и далее через сепаратор 304а – на ПЭУ-364.

Жидкая фаза стекает в ёмкость Е-265^а на обработку щёлочью.

Флегмой колонны служит конденсат с ПЭУ-364 и 367.

В табл. 8.17 приведен материальный баланс колонны К-300а.

Таблица 8.17

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Вода	870	8,20	3 601	87,25	150	2,31
2	ИПБ	35	0,33	35	0,85	-	-
3	АМС	157	1,48	147	3,56	10	0,15
4	Фенол	6 609	62,14	344	8,34	6 450	96,56
5	Ацетофенон	60	0,68	-	-	60	0,93
6	ДМФК	3	0,03	-	-	3	0,05
7	Острый пар	2 881	27,14	-	-	-	-
ИТОГО		10 615	100,0	4 127	100,0	6488	100

Азеотропная осушка фенола (узел ректификационной колонны К-300).

Технологический режим

Температура верха, °С 76

Давление верха, КПа 130

Давление куба, КПа 220

Температура куба, °С 133

Температура питания, °С 130

Флегмовое число 0,5

Число колпачковых тарелок, шт. 40

Тепло в куб колонны подводят подачей пара с давлением 1,6 МПа в кипя-
тильник Т-301.

Кубовую жидкость (фенол–сырец) отводят насосом Н-308 в ёмкость
Е-601 на серно-кислотную очистку. Серную кислоту в емкость Е-601 подают с
узла разложения ГП ИПБ.

Пары (вода с фенолом) с верха колонны поступают в конденсатор Т-302 и
далее через сепаратор Е-304 – на ПЭУ-364.

Конденсат из аппарата Т-302 сливают в сборник Е-296.

В табл. 8.18 представлен материальный баланс колонны К-300.

Таблица 8.18

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Вода	150	2,31	150	85,2	-	-
2	АМС	10	0,15	-	-	10	0,15
3	Фенол	6450	96,56	26	14,8	6424	98,91
4	Ацетофенон	60	0,93	-	-	60	0,92
5	ДМФК	3	0,05	-	-	3	0,02
ИТОГО		10615	6488	176	100,0	6497	100,0

Выделение товарного фенола (узел ректификационной колонны К-310).

Технологический режим

Температура верха, °С	122
Давление верха, КПа	130
Давление куба, КПа	210
Температура куба, °С	142
Температура питания, °С	130
Флегмовое число	2
Число решётчатых тарелок, шт.	41

Питанием товарной колонны К-310 является фенол-сырец, подаваемый из емкости Е-601 насосом Н-278. Тепло в куб колонны подводят с помощью водяного пара с давлением 1,6 МПа, подаваемого в кипятильник колонны 310. Кубовую жидкость насосом Н-317 возвращают в куб колонны К-290.

Пары с верха колонны направляют в водяной конденсатор Т-312. Неконденсируемые в нем газы через рассольный конденсатор Т-313 и сепаратор Е-314 направляют на ПЭУ-364.

Жидкость из конденсаторов Т-312 и Т-313, а также из сепаратора Е-314 сливают в сборник Е-316, оттуда ее насосом Н-317 откачивают на флегму в колонну К-310. Избыток жидкой фазы («головку») отправляют в ёмкость Е-296.

Товарный фенол отводят с промежуточной глухой тарелки через водяной холодильник 309 в ёмкость Е-319, оттуда его периодически подают на склад.

В табл. 8.19 представлен материальный баланс К-310.

Таблица 8.19

№ п/п	Наименование	Питание		Дистиллят		Кубовый продукт	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	АМС	10	0,15	10	0,19	-	-
2	Фенол	6 424	98,91	5 350	99,81	1 074	94,46
3	Ацетофенон	60	0,92	-	-	60	5,28
4	ДМФК	3	0,02	-	-	3	0,26
ИТОГО		6 497	100,0	5 360	100,0	1137	100,0

Отделение утилизации отходов производства (рис. 8.13).

Выделение фенола из кубового продукта К-290 (узел переработки фенольной смолы, колонна К-440).

Технологический режим

Температура верха, °С 150

Давление верха остаточное, КПа 370

Давление куба остаточное, КПа 460

Температура куба, °С 200

Флегмовое число 4

Содержание фенола в кубовом продукте, % масс., не более 10

Кубовая жидкость колонны К-290 с содержанием фенола до 0,6 % поступает в емкость Е-406, откуда ее насосом Н-438 подают на питание колонны К-440.

Тепло в куб колонны К-440 подводят за счёт нагрева кубовой жидкости в печи П-441 газами полного горения топлива. Кубовый продукт колонны К-440 прокачивают насосом Н-448 через змеевик конвекционной камеры печи.

Пары фенола с верха колонны К-440 подают в водяной конденсатор Т-442. Несконденсированный в нем газ направляют в сепаратор Е-444, где улавливают капли жидкости, а газ подают к вакуумному насосу Н-445.

Жидкость из конденсатора Т-442 и сепаратора Е-444 сливают в сборник Е-446. Сюда же поступает фенол-сырец из куба колонны К-500. Фенол из Е-446 насосом Н-447 подают на верх К-440 в качестве флегмы, а остаток откачивают в начало фенольного потока (Е-319 а).

Вакуум в колонне создают трёхступенчатой парозежекционной установкой с использованием пара давлением 0,6 МПа в качестве рабочего потока.

Кубовую жидкость колонны К-440 (фенольную смолу с долей фенола не более 1,0 %) сливают в емкость Е-418, откуда балансовый избыток насосом Н-419 откачивают на склад.

Выделение и очистка альфаметилстирольной фракции (узел переработки углеводов).

Технологический режим

К-490

Соотношение эфир : вода..... 1:2,5

рН питания..... 5–7,5

К-500

Температура куба, °С..... 190

К-510

Давление куба, КПа 140

Углеводородную фракцию из куба колонны К-280 ацетонового потока (см. рис. 8.11) насосом Н-331 подают в ёмкость Е-477, где ее отстаивают от воды. Нижний слой (подсмольную воду) сливают в ёмкость Е-435 и далее насосом Н-478 подают на питание колонны К-430, где отделяют ацетон. Тепло в куб колонны подводят с помощью кипятильника Т-431, в который подают водяной пар давлением 0,6 МПа.

Пары ацетона с водой отводят с верха колонны К-430 и конденсируют в водяном конденсаторе Т-432. Неконденсируемый остаток подаётся на вторую ступень конденсации в рассольный (0 °С) конденсатор Т-433. Жидкость из конденсаторов Т-432 и Т-433 возвращают в колонну в виде флегмы, а избыток отводят в начало схемы разделения реакционной массы разложения (Е-265а).

Кубовую жидкость колонны К-430 (раствор фенолятов натрия) отводят через водяной Т-431а и рассольный (0 °С) Т-552 холодильники в реактор А-479 на разложение фенолятов серной кислотой. В процессе разложения при рН среды 7,5 образуется фенол и Na_2SO_4 в растворе. Раствор поступает в ёмкость Е-484, откуда его насосом Н-485 подают на узел извлечения фенола диизопропиловым эфиром.

Извлечение фенола с использованием в качестве растворителя изопропилового спирта (узел переработки фенольной воды, колонны К-490, К-500 и К-510). Фенольную воду насосом Н-485 подают через водяной холодильник Т-485а на верх экстракционной колонны К-490, а снизу противотоком фенольной воде – диизопропиловый эфир насосом Н-508 из ёмкости Е-505.

Насыщенный фенолом эфир с верха колонны К-490 поступает на питание колонны К-500, где фенол отделяют от диизопропилового эфира при атмосферном давлении и температуре около 190 °С.

Тепло в кубе колонны поддерживают с помощью кипятильника Т-501, в который подают пар с давлением 1,6 МПа.

Дистиллят с верха К-500 поступает в водяной конденсатор Т-502, а затем в рассольный (0 °С) холодильник Т-504, после чего его сливают в сборник Е-505. Насосом Н-508 конденсат подают в колонну К-500 на орошение, а избы-

ток возвращают в экстракционную колонну К-490. Схемой предусмотрена подпитка в ёмкость Е-505 свежего эфира со склада.

Фенол отводят из куба колонны К-500 в начало фенольного потока (в ёмкость Е-446).

Снизу экстракционной колонны К-490 отводят водно-эфирную смесь в отгонную колонну К-510. Тепло в куб К-510 подводят с помощью кипятильника Т-511, в который подают пар с давлением 0,6 МПа.

Пары дистиллята с верха колонны конденсируют в водяном конденсаторе Т-512. Конденсат сливают во флорентийский сосуд Е-434, где он расслаивается на эфирный и водный слои. Верхний эфирный слой подаётся на всасывание насоса Н-485 в виде рецикла.

Из куба колонны К-510 отводят очищенную воду с минимальным содержанием эфира и после охлаждения в холодильнике Т-513 водой сливают в ХЗК.

Верхний слой из ёмкости Е-477 (альфаметилстирольную фракцию) сливают в ёмкость Е-415, оттуда ее насосом Н-416 подают через шаровые смесители в аппарат с мешалкой А-540 и далее – во флорентийский сосуд Е-541. На всасывание Н-416 подают 10-процентный раствор NaOH. Во флорентийском сосуде происходит расслоение смеси, и верхний углеводородный слой отводят в аппарат с мешалкой А-542, туда также подают захлаженный паровой конденсат. Водно-углеводородную эмульсию сливают во флорентийский сосуд Е-543. Верхний слой (отмытую альфаметилстирольную фракцию) сливают в ёмкость Е-475, оттуда насосом Н-476 откачивают на выделение альфаметилстирола.

Нижний слой (раствор NaOH) сливают на всасывание Н-478 в виде рецикла.

8.2.6. Особенности и недостатки процесса

Особенности:

- 1) технология является малостадийной и включает два химических процесса, протекающих с высокой степенью селективности: окисление ИПБ с выходом гипериза 91–95 % и разложение гипериза с выходом целевых продуктов ~90 %;
- 2) в производстве используется доступное и относительно дешёвое сырьё;
- 3) одновременно с фенолом получают востребованные на рынке продукты: ацетон и альфаметилстирол;
- 4) сравнительно низкий удельный расход сырья и энергоресурсов в расчёте на сумму товарных продуктов (фенол, ацетон, альфаметилстирол);
- 5) одновременно с повышением суммарной конверсии рециркулирующий в паровой фазе поток ИПБ обеспечивает дополнительный отвод тепла реакции;
- 6) рециркуляция ацетона на стадии разложения гипериза позволяет эффективно отводить тепло химической реакции и обеспечивает оптимальные условия её протекания;

7) возможность использования тепла конденсата, применяемого для охлаждения реактора окисления, для питания водогрейных котлов и котлов-утилизаторов.

Недостатки:

1) невозможность достижения высокой степени конверсии за один проход на стадии окисления ИПБ из-за взрывоопасности высококонцентрированных растворов гипериза и увеличения выхода продуктов разложения гипериза: диметилфенилкарбинола, ацетофенона и муравьиной кислоты;

2) большое количество побочных продуктов в реакционной массе окисления (РМО), в том числе: а) диметилфенилкарбинол – 6–7 %; б) ацетофенон – 1,1–1,2 %; в) дикумилпероксид – 0,8 %;

3) окислительная шихта содержит большое количество ГПК (до 2,0 % масс.);

4) неэффективный вывод органических кислот с абгазами из колонных аппаратов тарельчатого типа на стадии окисления;

5) неэффективная система нейтрализации возвратных потоков с помощью NaOH (значительное количество щелочи попадает на стадию окисления и далее – на стадию разложения);

6) под воздействием солей натрия ГПК снижается селективность стадии окисления кумола и возрастает выход побочных продуктов процесса – диметилфенилкарбинола и ацетофенона;

7) высокий выход фенольной смолы (180–200 кг/т фенола);

8) дополнительные потери целевых продуктов за счет реакции гомолитического распада ГПК на ацетофенон и ДМФК под влиянием высокой концентрации серной кислоты, а также конденсации фенола с ДМФК;

9) высокая температура реакции разложения ГПК;

10) большое время пребывания продуктов разложения в циркуляционном контуре;

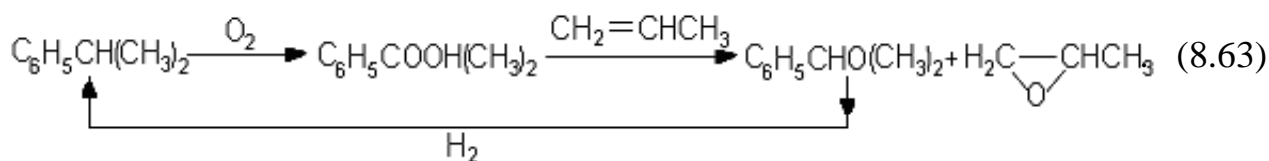
11) повышенный расход щелочи на стадии нейтрализации реакционной массы разложения, что приводит к увеличению солей, поступающих в колонны ректификации, и необходимости частой пропарки колонн.

8.2.7. Пути совершенствования технологии процесса. Модернизация стадии окисления может быть связана с изменением технологии окисления (*переход на каскадное окисление*), а также с изменением технологии подготовки сырья для окисления (*с использованием бинарного щелочного агента*). Кроме того, на стадии окисления может быть внедрена технология очистки абгазов на цеолитах, при внедрении которой большая часть кумола, уносимого с абгазами, будет возвращена обратно в процесс. При нейтрализации соляной кислоты в РМР возможно использование анионитов.

Существенная модернизация производства может быть связана с организацией получения ещё одного полезного продукта – пропиленоксида.

8.3. Производство пропиленоксида (эпоксидирование)

Потребность в пропиленоксиде в мире возрастает. Удовлетворение этого роста в последние годы происходит за счёт совмещённого метода получения фенола, ацетона и пропиленоксида, в котором удачно реализуется химический принцип «сопряжённого» получения нескольких целевых продуктов в ходе одного технологического процесса. В этом методе часть гидропероксида изопропилбензола (*гипериз*) направляется на разложение с получением фенола и ацетона, а оставшая часть поступает на эпоксидирование пропилена. Принципиальная схема превращений описана уравнением



ИПБ окисляется до гидропероксида по описанному ранее механизму. На стадии эпоксидирования пропилен образует диметилфенилкарбинол, оксид пропилен и водород, который направляют в начало процесса эпоксидирования.

В настоящее время данная технология признана наиболее эффективной для получения пропиленоксида. Используя ее, фирма «Oxirance» (США) производит в год 1,1 млн т пропиленоксида (более 30 % его мирового производства).

Создание такого кооперированного производства фенола, ацетона и оксида пропилен стало возможным благодаря решению двух основных проблем.

Во-первых, была предложена новая каталитическая система, в которой используется модифицированный электронодонорными лигандами (азотсодержащие соединения, спирты) пропандиоат молибдена. Эпоксидирование гидропероксида изопропилбензола проводят в следующих условиях:

температура, °С	115–120
давление, МПа.....	2,5–3,0
мольное соотношение пропилен/гипериз	5/1
концентрация молибденового катализатора	
моль/ моль гипериза	$6 \cdot 10^{-4}$
концентрация промотора, моль/ моль катализатора.....	2,0
концентрация пропанола, % масс.	2–10
продолжительность процесса, мин	до 90
селективность на прореагировавший гипериз, % мол.....	88–90
селективность в расчёте на пропилен, % мол.	98
конверсия гипериза, % масс.	99,5

Во-вторых, в совместном способе получения этих трёх веществ осуществляется полная переработка побочных продуктов эпоксидирования (диме-

тилфенилкарбинола и ацетофенона) гидрированием их до ИПБ и этилбензола. Изопропилбензол направляют на получение фенола, ацетона и пропиленоксида кумольным методом, а этилбензол – на получение стирола и пропиленоксида.

Отмечено, что окисление ИПБ протекает значительно легче, чем окисление этилбензола. Поэтому метод кооперированного производства фенола, ацетона и пропиленоксида должен получить достаточно широкое распространение.

Структурная схема технологии сопряжённого процесса приведена на рис. 8.14.

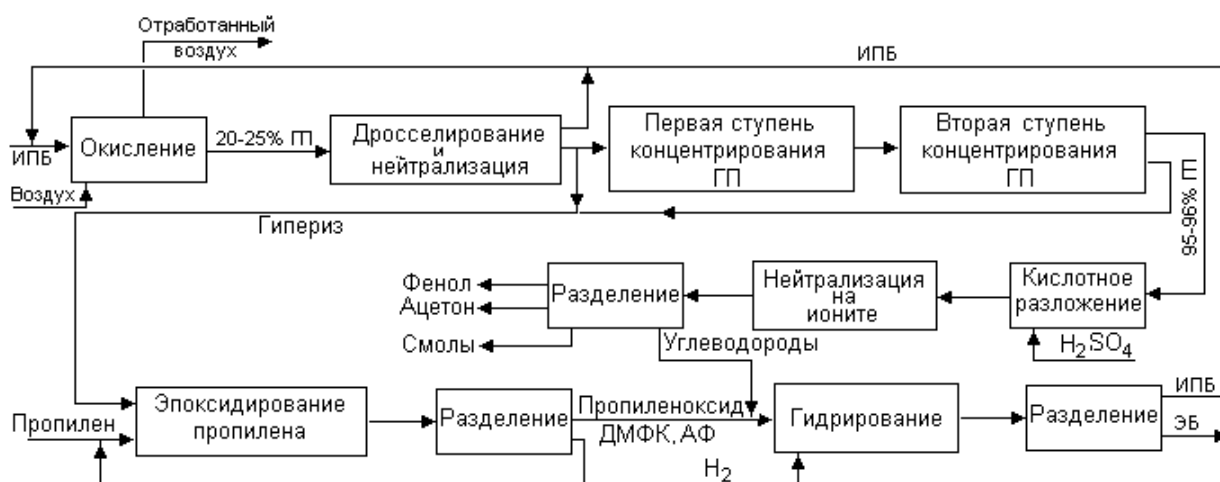


Рис. 8.14. Структурная схема процесса совместного получения фенола, ацетона и пропиленоксида

Процесс осуществляют в жидкой фазе, в растворе ИПБ с использованием реактора колонного типа со встроенными змеевиками. Скорость реакции достаточно высока при незначительном расходе катализатора, который не регенерируется. Это позволяет достигать полной конверсии гипериза при высокой удельной производительности и безопасных условиях работы. Продукты эпоксидирования затем подвергаются разделению.

Контрольные вопросы

1. Дайте краткую характеристику и области применения ацетальдегида.
2. Расскажите о механизме процесса окисления этилена кислородом в присутствии хлорида палладия.
3. Как влияют примеси в исходном сырье на активность катализатора?
4. Дайте структурную схему и описание производственного процесса.
5. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии синтеза ацетальдегида.
6. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии отделения воды и лёгкой хлорорганики.

7. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии выделения товарного ацетальдегида.
8. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии выделения и утилизации хлорорганики.
9. Дайте описание особенностей процесса прямого окисления этилена.
10. Дайте описание недостатков процесса прямого окисления этилена.
11. Дайте краткие сведения о промышленных методах получения фенола.
12. Расскажите о механизме окисления ИПБ.
13. Расскажите о механизме разложения гидропероксида ИПБ.
14. Как влияет температура на процессы окисления ИПБ и разложения гидропероксида?
15. Дайте краткие сведения о типах реакторов окисления ИПБ.
16. Дайте краткие сведения о типах реакторов разложения гипериза.
17. Расскажите о влиянии примесей в исходном сырье на окисление ИПБ.
18. Расскажите о химических превращениях при нейтрализации и фракционировании реакционной массы разложения.
19. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии окисления.
20. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии отделения не прореагировавшего ИПБ.
21. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии концентрирования гидропероксида ИПБ.
22. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии разложения ГПИПБ и нейтрализации РМР.
23. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии фракционирования РМР.
24. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии выделения фенола.
25. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии выделения товарного ацетона.
26. Дайте краткое описание недостатков процесса.

Список рекомендуемой литературы

1. Юкельсон, И.И. Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. М.: Химия, 1968.
2. Кружалов, Б.Д. Совместное получение фенола и ацетона / Б.Д. Кружалов, Б.И. Голованенко. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1963.
3. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. М.: Высш. школа, 2003.
4. Мозговой, И.В. Технология органических веществ: Курс лекций / И.В. Мозговой, Г.М. Давидан. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006.

ТЕМА 9

ПРОИЗВОДСТВО НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ

В органическом синтезе среди олефинов наибольшее значение имеют этилен и пропилен. В настоящее время они в основном производятся пиролизом углеводородов.

9.1. Основные свойства этилена и пропилена

Этилен (этен), структурная формула $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, – это ненасыщенный углеводород, первый член гомологического ряда олефинов, бесцветный горючий газ со слабым эфирным запахом. Основные физические свойства этилена:

температура плавления, °C.....	минус 169,5
температура кипения, °C	минус 103
плотность, $d^{-103,8}$, кг/м ³	570
температура критическая, °C	9,5
давление критическое, МПа	5,07

Этилен весьма реакционноспособен. Наиболее характерными для этилена являются реакции присоединения по двойной углерод-углеродной связи, например каталитическое гидрирование этилена приводит к получению этана:



а хлорирование – к дихлорэтану:



Многие реакции этилена лежат в основе промышленных способов получения ряда важных продуктов. Так, серно-кислотной или прямой гидратацией из этилена получают этиловый спирт, каталитическим окислением – оксид этилена и ацетальдегид, алкилированием бензола – этилбензол, полимеризацией – полиэтилен, окислительным хлорированием – винилхлорид и т. д.

Основные промышленные методы получения этилена: высокотемпературный пиролиз и каталитический крекинг нефтяных фракций.

Пропилен (пропен), ненасыщенный углеводород, химическая формула $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$, второй член гомологического ряда олефинов, бесцветный горючий газ со слабым запахом.

Основные физические свойства пропилена

Температура плавления, °С.....	минус 185,0
Температура кипения, °С.....	минус 47,7
Плотность, $d^{47,7}$, кг/м ³	608
Температура критическая, °С.....	92,0
Давление критическое, МПа	4,54

В промышленности в крупном масштабе пропилен получают пиролизом нефтяных фракций и каталитическим дегидрированием пропана, его выделяют также из пропан-пропиленовой фракции (ППФ) газов каталитического крекинга при получении бензиновых фракций.

Пропилен является одним из важнейших видов химического сырья. Его используют для получения глицерина, акролеина, акрилонитрила, аллилового и изопропилового спирта, бутанола, ацетона и фенола кумольным методом. Взаимодействие пропилена с формальдегидом приводит к получению бутадиена, конденсация с изобутаном – к получению 2,2,3-триметилбутана. Полимеризацией пропилена получают полипропилен. Продукты синтезов на основе пропилена используются для производства пластмасс, каучуков, моющих средств, компонентов моторных топлив, растворителей и др.

9.2. Назначение процесса пиролиза

Процессы пиролиза в современной промышленности химической переработки нефти и газа занимают доминирующее положение как по масштабам перерабатываемого сырья и объемам получаемых продуктов, так и по значимости для общего развития нефтехимии. *Пиролиз углеводородов нефти и природных газов* в настоящее время является основным источником производства не только наиболее многотоннажных олефинов (этилена и пропилена), но и *бутадиена, бутиленов, низкомолекулярных ароматических углеводородов, ацетилен, аллена, метилацетилен, циклопентадиена* и других химически активных углеводородов, представляющих исключительный интерес для промышленности нефтехимического и органического синтеза.

Пиролиз – наиболее жёсткая форма термического крекинга нефтяного и газового сырья, осуществляемая обычно при 700–900 °С с целью получения углеводородного газа с высоким содержанием непредельных углеводородов. Режим может быть направлен на получение максимального выхода этилена, пропилена или бутиленов и бутадиена. Первые установки пиролиза были предназначены для массового производства этилена и ацетилен. В последующем процессы пиролиза стали источником пропилена и низкомолекулярных аренов, сырья для производства технического углерода и беззольного кокса. При этом образуется также бутадиен в количестве, достаточном для его извлечения.

9.3. Теоретические основы процесса пиролиза

Показателем устойчивости углеводородов при термическом воздействии на них является численное значение изобарно-изотермического потенциала (свободная энергия Гиббса ΔG). Минимальное значение ΔG соответствует наиболее устойчивому состоянию вещества и системы. При температурах $>727^\circ\text{C}$ (1000 K) ΔG этана меньше, чем этилена. Поэтому термодинамически вероятность образования этилена из этана при температуре ниже данной невелика. При том же значении температуры потенциал пропана выше, чем этилена, соответственно вероятность образования этилена из пропана при $T > 727^\circ\text{C}$ высока. При температуре выше 827°C изобарно-изотермический потенциал всех парафиновых углеводородов, кроме метана, выше потенциала этилена. Следовательно, все они могут быть использованы в качестве сырья для получения этилена. При температурах выше 577°C все углеводороды, включая метан, менее устойчивы, чем углерод и водород. Поэтому при более высоких температурах возможен распад углеводорода на углерод и водород. С ростом температуры изобарно-изотермический потенциал всех углеводородов, за исключением ацетилена, возрастает практически линейно, а их устойчивость падает. Для различных групп углеводородов угловые коэффициенты кривых устойчивости имеют различное значение: они больше для парафинов и меньше для олефиновых и ароматических углеводородов, поэтому при пиролизе парафинов в температурном интервале выше $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ термодинамически вероятно образование олефинов и ароматических соединений. Наглядное представление о величинах свободной энергии Гиббса, которую имеют углеводороды при различных температурах, дают графические зависимости, приведенные на рис. 9.1.

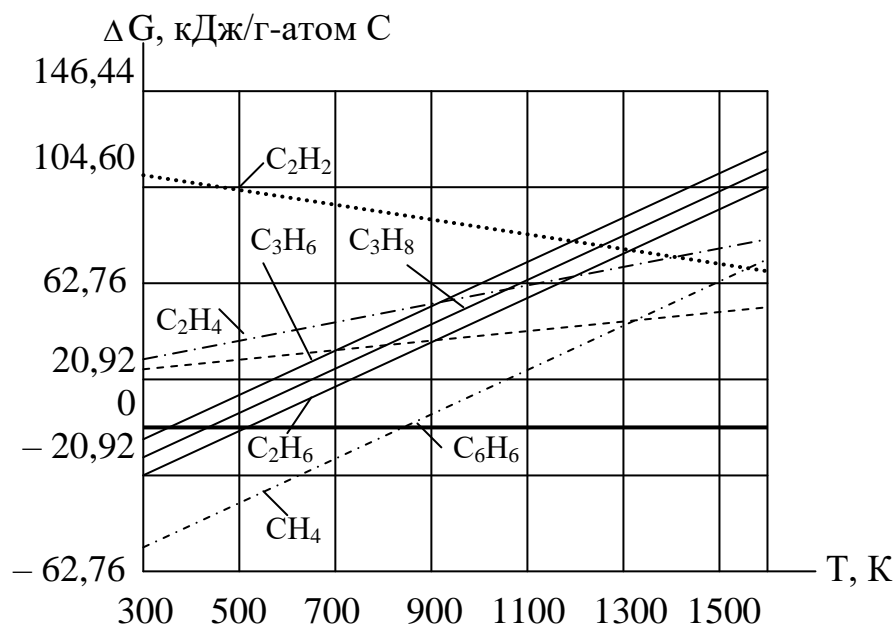
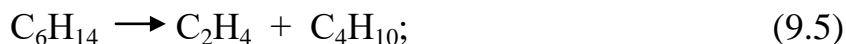


Рис. 9.1. Зависимость изменения энергии Гиббса углеводородов от температуры пиролиза

При пиролизе парафиновых углеводородов наибольшее значение имеют реакции дегидрирования и крекинга:

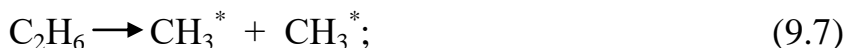


Чем выше молекулярная масса углеводорода, тем при более низкой температуре он начинает разлагаться. При разложении метана нужна температура более 900 °С, этан заметно разлагается при температуре > 600 °С, пропан – при 500 °С, н-бутан – при 450 °С. В зависимости от молекулярной массы и температуры меняется и место разрыва углеводородной связи в разлагаемой молекуле. С уменьшением молекулярной массы и ростом температуры (более 700 °С) распад молекулы происходит ближе к её краю, при этом образуется легкий углеводород и тяжелый остаток молекулы, который в свою очередь распадается далее:

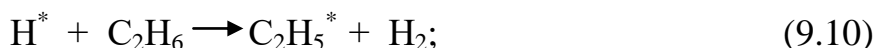
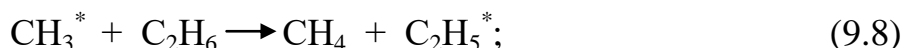


Таким образом, основной реакцией пиролиза является реакция разложения углеводородов на меньшие молекулы. Эти молекулы занимают место исходных молекул и вступают в разнообразные реакции между собой и первоначальным углеводородом, в том числе в реакциях уплотнения (полимеризации и конденсации), в результате чего образуется новая молекула, большая, чем первоначальная, а иногда большая, чем молекула исходного углеводорода. Согласно теории термического распада углеводородов, первая стадия разложения углеводородов заключается в распаде его на два осколка-радикала, обладающих очень высокой химической активностью. Благодаря наличию у свободных радикалов неспаренных электронов, они стремятся перейти в устойчивое состояние. Эти неустойчивые радикалы продолжают цепь превращений:

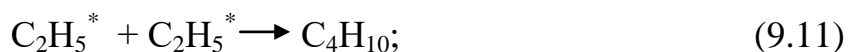
зарождение цепи под действием высокой температуры



развитие цепи



обрыв цепи



Соединение свободных радикалов между собой и обрыв цепи происходят в основном на стенках реактора. Согласно теории молекулярного распада первичное разложение углеводорода происходит в виде молекулярной перегруппировки с последующим распадом на две нейтральные молекулы без образования свободных радикалов. Так как в процессе пиролиза конечным продуктом являются непредельные углеводороды, то наличие их в сырье крайне нежелательно, так как они склонны к реакциям уплотнения и повышают выход смол и кокса. Особенностью пиролиза ароматических углеводородов является большая легкость разрыва связи С–Н, чем связи С–С. Поэтому эти соединения, как правило, не распадаются на более мелкие молекулы, а отщепляют водород с конденсацией оставшихся осколков в более крупные молекулы:



Бензол и полициклические арены (нафталин, антрацен) очень устойчивы к действию высоких температур. Наличие боковой цепи в молекуле снижает устойчивость арена к действию температуры. Нафтены (циклопентан, циклогексан) более устойчивы к действию высоких температур, чем н-пентан и н-гексан. Для пиролиза циклопентана и циклогексана характерны реакции разрыва кольца и дегидрогенизации. С ростом боковой цепи устойчивость нафтен снижается. При пиролизе, вследствие реакций конденсации, уплотнения, крекинга, образуется кокс, который частично откладывается на стенках труб реакционного змеевика, ухудшая теплопередачу. Поэтому печи пиролиза периодически останавливают на выжиг кокса. Для этой цели в трубы змеевика подают паровоздушную смесь.

Существенное значение для процесса пиролиза имеет время контакта, т. е. то время, в течение которого углеводород находится в зоне действия высокой температуры. Его обычно выражают в секундах. В промышленной печи за объем реакционной зоны принимают объем радиантной секции. Наряду с температурой, время контакта является одним из важнейших факторов, определяющих выход продуктов в процессе пиролиза.

9.4. Влияние различных факторов на процесс пиролиза

9.4.1. Влияние температуры. С ростом температуры резко повышается скорость реакций пиролиза, причем скорость первичных реакций растет быстрее вторичных. На этой особенности основан высокотемпературный скоростной пиролиз. Так как скорость полимеризации и конденсации образующихся олефинов значительно отстает от скорости их образования, то они сохраняются, и выход их на пропущенное сырье растет, а выход смолы и кокса снижается. Изменение температуры может быть частично компенсировано временем контакта, что достигается изменением скорости подачи сырья в реактор (змеевик).

9.4.2. Влияние времени контакта. Повышение времени контакта, связанное с уменьшением подачи сырья в змеевик, может привести к резкому падению скорости потока газа в змеевике. При этом ухудшается передача тепла сырью. Оптимальная скорость газов в змеевике при пиролизе бензина равна 135–165 кг/ (м²с).

9.4.3. Влияние давления. Пиролиз углеводородов сопровождается увеличением объема реакционной смеси, и поэтому снижение давления способствует образованию газообразных продуктов и увеличению выхода этилена и пропилена. Увеличение давления способствует реакциям полимеризации и конденсации и приводит к увеличению выхода смол и снижению выхода олефинов. Для снижения парциального давления углеводородов, поступающих на пиролиз, применяется разбавление их водяным паром, что позволяет значительно увеличить выход олефинов и резко снизить образование кокса.

9.4.4. Глубина превращения сырья и выход целевых продуктов пиролиза зависят не только от температуры и парциального давления паров углеводородов, но и от температурного профиля по длине змеевика (при постоянной температуре на выходе из него). Возможные варианты профилей температур по длине змеевика приведены на рис. 9.2.

Вариант 1 соответствует максимальному выходу этилена. Но в этом случае возможен перегрев труб. В варианте 2 растут выходы пропилена и бутилена за счет некоторого снижения выхода этилена. Вариант 3 соответствует равномерному прогреву печи по длине змеевика.

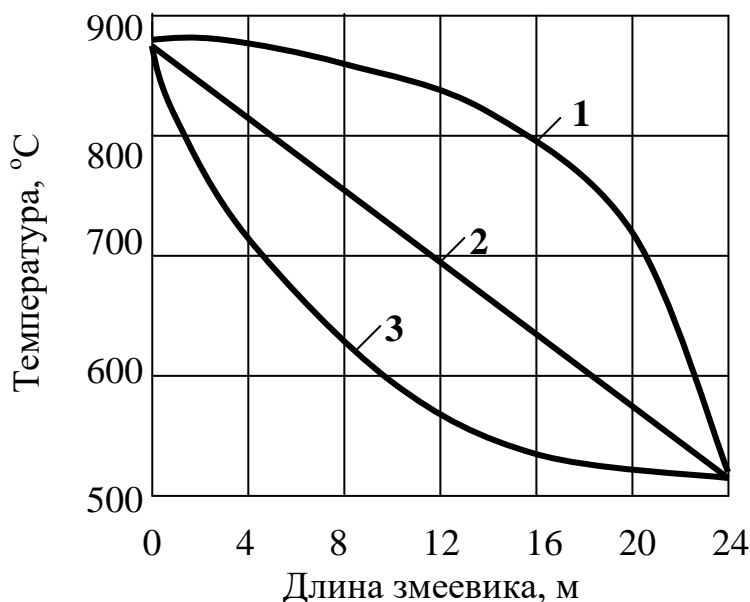


Рис. 9.2. Профили температур по длине реакционного змеевика печи пиролиза: 1 – быстрый нагрев сырья до температуры реакции; 2 – медленный нагрев; 3 – промежуточный вариант

9.4.5. Влияние соотношения водяной пар : сырье (рис. 9.3).

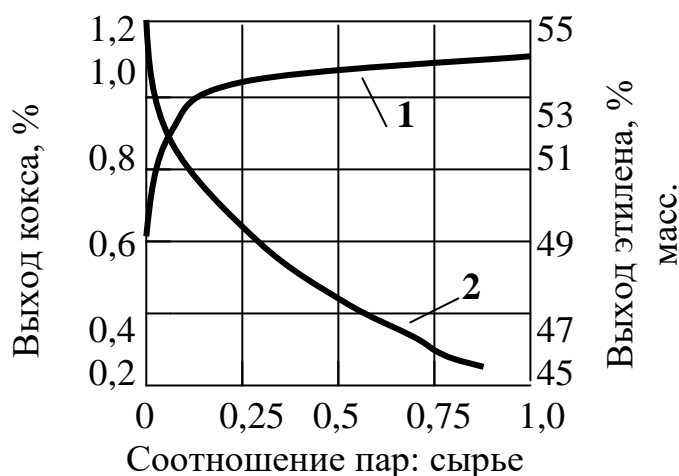


Рис. 9.3. Влияние соотношения пар : сырье на выходы этилена и кокса: 1 – выход этилена; 2 – выход кокса

Анализ графиков, приведенных на рис. 9.3, показывает, что разбавление сырья водяным паром в количестве до 25 % на сырье наиболее эффективно с точки зрения выхода этилена и снижения коксообразования. Дальнейший рост доли водяного пара в смеси сырье – пар малоэффективен по отношению к выходу этилена, но полезен с целью дальнейшего сокращения образования кокса.

С утяжелением сырья роль водяного пара растет. Так, при пиролизе газового сырья доля пара составляет 10–20 %, бензиновых фракций – 25–50 %, а керосиногазойлевых фракций – до 100 %. На соотношение продуктов процесса пиролиза положительно влияет и разбавление сырья водородом. При этом H_2

служит одновременно реагентом, способствуя смещению равновесия в процессе в сторону образования соединений, богатых водородом, т. е. протекают реакции гидрирования ненасыщенных соединений. При этом растет выход этилена при одновременном падении выхода C_2H_2 , смолы и кокса. Однако пиролиз с разбавителем-водородом имеет два существенных недостатка: а) значительное увеличение газообразных продуктов; б) снижение выхода пропилена.

9.4.6. Фактор жесткости. Выход целевых продуктов пиролиза зависит также от фактора жесткости. Для пиролиза газообразного сырья жесткость процесса определяется степенью превращения сырья. В случае жидкого сырья жесткость процесса определяется так называемой кинетической функцией жесткости (КФЖ), которую рассчитывают по формуле

$$КФЖ = \ln C_{n\text{—пентан в сырье}} / C_{n\text{—пентан на выходе из печи}} \quad (9.18)$$

Для каждой конкретной величины жесткости температура и время контакта находятся в обратной зависимости.

Рис. 9.4 иллюстрирует влияние величины КФЖ на выходе некоторых продуктов пиролиза (сырье – прямогонный бензин).

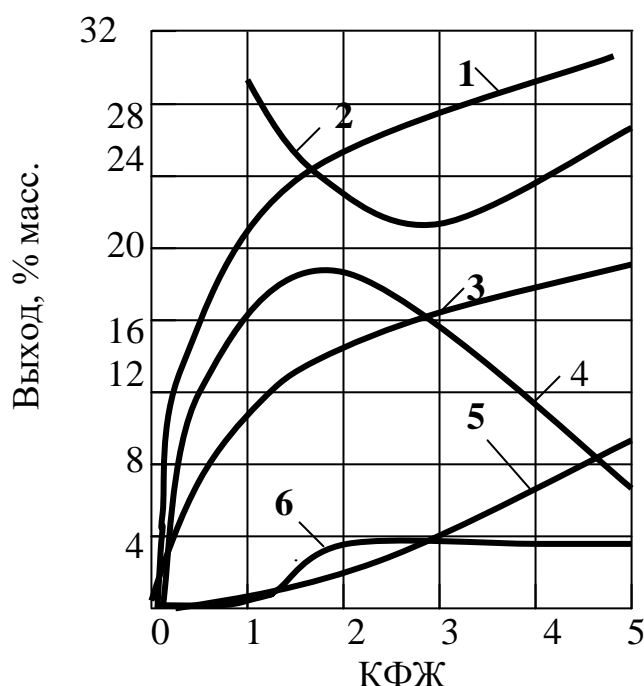


Рис. 9.4. Зависимость выхода продуктов пиролиза от величины КФЖ:
1 – C_2H_4 ; 2 – пиробензин; 3 – CH_4 ; 4 – C_3H_6 ; 5 – C_6H_6 ; 6 – C_4H_6

Как видно из рисунка (кривая 1), выход этилена непрерывно растет с увеличением КФЖ. Для пропилена (кривая 4) эта зависимость имеет максимум, соответствующий значению $КФЖ = 2$. Выход бутадиена (кривая 6) достигает максимума при том же значении КФЖ, что для пропилена, но далее практиче-

ски не меняется с изменением КФЖ. При этом следует отметить, что выходы метана и бензола (кривые 3, 5 соответственно) возрастают вместе с ростом выхода этилена.

Зависимости выхода этилена от времени контакта и от давления на выходе из змеевика приведены на рис. 9.5 и 9.6. Температура, при которой строились эти графики, составляет 850 °С.

Как следует из графиков (рис. 9.5 и 9.6) выход этилена пропорционален величине КФЖ и обратно пропорционален времени контакта и давлению на выходе из реакционного змеевика.

Таким образом, функциональная зависимость выхода основного целевого продукта процесса пиролиза (этилена) от параметров процесса может быть представлена зависимостью

$$\eta_{C_2H_4} = k \frac{KФЖ \cdot T}{\tau \cdot P \cdot T_{\text{кип.ср}}}, \quad (9.19)$$

где η – выход этилена, %;

τ – время контакта, с;

k – коэффициент пропорциональности;

$KФЖ$ – кинетическая функция жесткости;

T – температура процесса, °С;

P – давление, кПа;

$T_{\text{кип.ср.}}$ – среднеобъемная температура кипения сырья, °С.

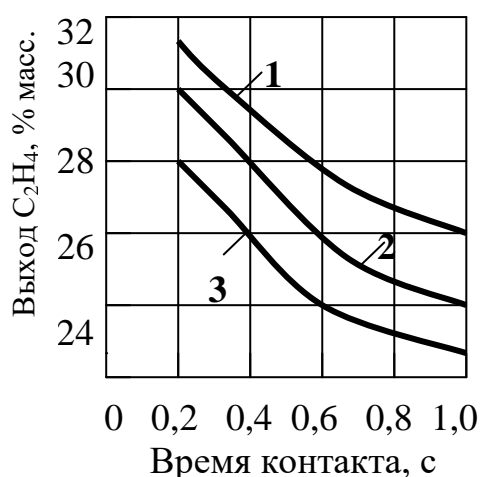


Рис. 9.5. Зависимость выхода этилена от времени контакта:
1 – КФЖ = 3,5; 2 – КФЖ = 3;
3 – КФЖ = 2,5

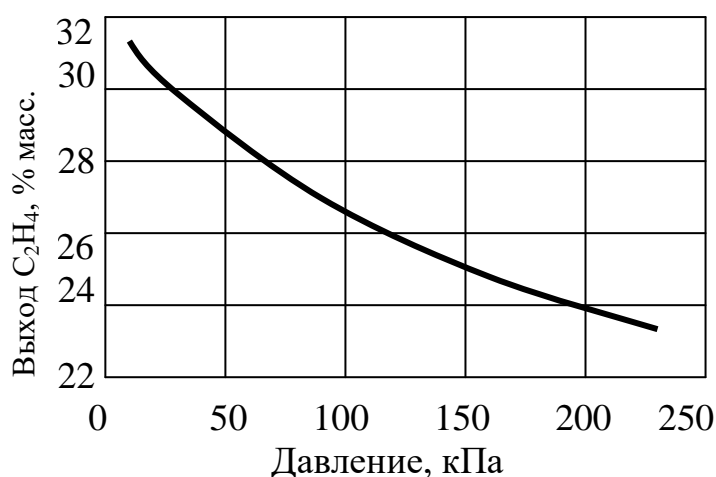


Рис. 9.6. Зависимость выхода этилена от давления на выходе из змеевика

9.4.7. Материал реакционных змеевиков. На образование кокса оказывают каталитическое действие Ni, Fe, Co. Коксообразование приводит к сужению свободного сечения трубы, сокращению объема реакционной зоны и падению коэффициента теплопередачи от стенки трубы к углеводородам. Присутствие хрома в стали снижает каталитическое действие никеля. Наименьшим каталитическим действием обладает сталь X18H9T. Известно также, что при обработке внутренней поверхности реакционных труб меркаптанами или борной кислотой скорость коксообразования снижается в 30–40 раз.

9.4.8. Ингибитор. При пиролизе бензинов в присутствии ингибитора (K_2CO_3) резко возрастает (в 30 раз) скорость процесса газификации кокса – взаимодействие кокса с водяным паром в пристенном слое:



В присутствии солей щелочных металлов скорость газификации значительно превышает скорость образования кокса на стенках змеевиков. Выход продуктов пиролиза при работе с ингибитором увеличивается за счет постоянства реакционного объема и условий теплопередачи при установленных параметрах оптимального режима процесса.

9.4.9. Состав сырья. При пиролизе углеводородов различных классов и молекулярной массы состав пирогаза различен. Выход этилена зависит как от молекулярной массы углеводорода, так и от сложности строения молекулы углеводорода. Степень такого влияния иллюстрируют данные табл. 9.1 и 9.2.

Таблица 9.1

Влияние строения углеводородов C_8 на выход компонентов пирогаза

Компоненты	н-Октан	3-Метил-гептан	2,3,4-Три-метилпентан	Этилциклогексан	Этилбензол
Метан	16,7	16,7	25,2	11,8	3,6
Этан	7,4	4,7	2,1	5,5	1,15
Этилен	39,5	24,6	11,4	21,3	5,1
Пропилен	14,4	18,9	16,5	7,95	0,22
н-Бутилен	2,8	1,4	1,4	3,3	0,06
Изобутилен	-	9,9	18,85	0,09	-
Бутадиен	3,4	3,2	1,7	6,95	0,05
Бензол	2,2	4,75	5,4	11,8	70,95
Толуол	1,6	1,8	3,8	1,4	4,2
Диэтилбензолы	0,88	0,61	1,39	1,62	8,6

Анализ данных табл. 9.1 показывает, что выход этилена падает с утяжелением сырья пиролиза, но возрастают выходы бутадиена, а также жидких продуктов пиролиза.

С усложнением строения молекул сырья при одинаковом количестве атомов углерода наблюдается снижение выхода этилена. Более сложные изоалканы дают резкое увеличение выхода изобутилена. Усложнение строения углеводорода приводит также к росту выхода моноаренов, особенно бензола.

Аномальный выход бензола (70,95 %) из этилбензола объясняется преобладанием реакций деалкилирования над пиролизом. Заметна также здесь роль реакций изомеризации, приводящих к образованию ксилолов (8,6 %).

Таблица 9.2

Влияние химического состава сырья на выход
компонентов процесса пиролиза

Показатели	Газовое сырье			Жидкое сырье		
	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	н-C ₄ H ₁₀	бензин	газойль	вакуумный газойль
Выход, % масс.:						
этилен	48	36,7	31,6	31,3	26,0	23,0
пропилен	2,1	14,0	17,8	12,1	9,0	13,7
бутилены	1,1	3,1	2,4	2,8	2,0	4,9
бутадиен	-	-	1,7	4,2	4,2	6,3
сухой газ	8,4	33,2	32,2	18,2	16,2	11,2
арены, C ₆ – C ₈				13,0	12,6	16,9
бензин				9,0	8,0	
(без аренов)	1,7	5,0	10,3	6,0	19,0	21,0
тяжелая смола						
Непревращенное сырье, % масс.	38,7	8,0	4,0	-	-	-
Степень превращения сырья за один проход, % масс.	61,3	92	96	без рециркуляции		

Для получения максимума выхода этилена целесообразно использовать сырьё с содержанием нормальных парафинов до 85–90 %. Например, пиролиз прямогонного бензина при времени контакта 1,0 с и соотношении водяной пар : бензин, равном 1:1, позволяет получить пирогаз следующего состава (табл. 9.3).

Таблица 9.3

Состав газообразных продуктов пиролиза прямогонного бензина

№ п/п	Наименование компонентов	Отбор	
		кг/ч	%, масс.
1	Водород	137	0,9
2	Метан	2 505	17,2
3	Этан	742	5,1
4	Этилен	3 725	25,6
5	Пропан	73	0,5
6	Пропилен	2 385	16,4
7	Углеводороды C ₄	1 485	10,2
8	Углеводороды C ₅	886	6,1
9	Углеводороды C ₆	872	6,0
10	Углеводороды C ₇	524	3,6
11	Углеводороды C ₈	378	2,6
12	Углеводороды C ₉ и C ₁₀	553	3,3
13	Углеводороды выше C ₁₀ и потери	291	2,0
ИТОГО		14 550	100,0

При пиролизе бензина-рафината в тех же условиях получают пирогаз следующего состава (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Состав газообразных продуктов пиролиза бензина-рафината

№ п/п	Наименование компонентов	Отбор	
		кг/ч	%, масс.
1	Водород	166	0,76
2	Метан	3 977	18,2
3	Этан	1 202	5,5
4	Этилен	5 025	23,0
5	Пропан	131	0,6
6	Пропилен	3 170	14,5
7	Углеводороды C ₄	1 516	6,9
8	Углеводороды C ₅	415	1,9
9	Углеводороды C ₆	2 250	10,3
10	Углеводороды C ₇	1 748	8,0
11	Углеводороды C ₈	852	3,9
12	Углеводороды C ₉ и C ₁₀	306	1,4
13	Углеводороды выше C ₁₀ и потери	1 092	5,0
14	ИТОГО	21 850	100,0

Как следует из сравнения данных табл. 9.3 и 9.4, суммарный выход низших олефинов (этилен + пропилен) из прямогонного бензина выше (42 %), чем из бензина-рафината (37,5 %). Это объясняется главным образом тем, что бензин-рафинат содержит в основном изоалканы.

Углеводородное сырье с большим содержанием нафтенных и малым содержанием парафинов позволяет получить значительный выход углеводородов C_4 , в том числе бутадиена. Из парафинов с разветвленной структурой значительно увеличивается выход пропилена, а при повышенных температурах – аллена ($CH_2=C=CH_2$) и метилацетилена ($CH_3-C\equiv CH$). Ароматические углеводороды почти не подвергаются пиролизу. Хорошим сырьем для пиролиза с целью получения этилена является этан. При жестком пиролизе из этана образуется 76–78 % этилена, а конверсия за один проход составляет 55–65 %. Привлекательны в качестве сырья пиролиза также пропан и бутан.

При переработке тяжелого дистилятного сырья поддерживают более мягкий режим пиролиза и применяют специальные меры для увеличения срока межремонтного пробега печей. В практике используют прием попеременной очистки от кокса одного или нескольких змеевиков печей: в течение нескольких часов на эти змеевики прекращают подачу сырья и газифицируют кокс водяным паром. Продолжительность межремонтного пробега печи при этом составляет полгода.

9.5. Качество и использование продуктов пиролиза

Целевым продуктом пиролиза является газ, богатый непредельными углеводородами, из которых основная доля принадлежит этилену. О масштабах потребности химической промышленности в этилене и росте спроса на него можно судить по следующим цифрам: в 1976 г. мировое производство этилена составляло 35 млн тонн, в 1980 г. оно достигло 52 млн тонн, а в начале XXI в. – свыше 100 млн тонн. Области использования этилена весьма разнообразны. Более 40 % этилена расходуется на производство полиэтилена; значительную долю занимает производство этанола, стирола, винилхлорида, ацетальдегида, этиленгликоля и др.

Всё большее значение приобретают и другие газообразные непредельные углеводороды. Длительное время соотношение объёмов производства этилена и пропилена находилось на уровне 1,8:1. В последние годы доля пропилена несколько снизилась (2,2:1), и на начало XXI в. его производство составило около 45 млн тонн. Пропилен используют для получения полипропилена, ИПБ, глицерина, высокооктановых компонентов бензина, моющих средств и др.

Бутадиен (дивинил), используемый в производстве синтетического каучука, получают не только путём пиролиза жидких углеводородов, но и каталитическим дегидрированием *n*-бутана. Однако получение бутадиена из продук-

тов пиролиза экономически более целесообразно и приобретает преимущественное значение.

Выход жидких продуктов в основном зависит от химического состава сырья. Чем тяжелее сырье, тем доля жидких продуктов в пиролизате выше (табл. 9.5).

Таблица 9.5

Выход жидких продуктов пиролиза из различного сырья

Сырье пиролиза	Доля жидких продуктов
Этан	2–3
Пропан	7–10
н-Бутан	8–12
Пропан-пропиленовая фракция	12–15
Бензиновые фракции	20–30
Керосиногазойлевые фракции	40–50

Состав жидких продуктов пиролиза зависит от сырья и жёсткости режима. С утяжелением сырья возрастает доля жидких продуктов. При жёстком режиме (температура 860–870 °С; время контакта 0,3 с; доля водяного пара 50 % на сырье) бензиновая фракция 44–155 °С даёт 23 % смолы, содержащей 17 % углеводородов C_{10} и выше. При пиролизе керосино-газойлевой фракции также при жёстком режиме (800–840 °С; 0,5–0,8 с; 100 % водяного пара на сырье) получают 41 % жидких продуктов с 60,5 % углеводородов C_{10} и выше.

После перегонки жидких продуктов с установки уходят четыре фракции:

C_5 –70 °С – нестабильный бензин;

70–130 °С – бензол-толуольная;

130–190 °С – C_8 – C_9 ;

C_{9+} – тяжелая пиролизная смола.

Фракция C_5 более чем наполовину представлена непредельными соединениями; из них примерно 50 % приходится на цикlopентадиен и изопрен. Цикlopентадиен – весьма реакционноспособный углеводород, используемый в ряде синтезов (получение пестицидов, пластификаторов и т. д.). Изопрен – исходное сырьё для производства синтетического каучука.

Фракцию 70–130 °С подвергают гидрированию, экстракции или адсорбции (для выделения бензола и толуола) и последующему разделению ректификацией. Потребность в бензоле всё возрастает, поэтому для увеличения его выхода толуол иногда подвергают гидродеалкилированию.

Фракция 130–190 °С содержит некоторое количество ксилолов и этилбензола (10–12 %), но главными её компонентами являются (до 40 %) другие алкенилароматические углеводороды, а также инден и дициклопентадиен. Благо-

даря своей высокой химической активности фракция может быть использована для производства полимерных смол, применяемых в шинной и лакокрасочной промышленности. Из тяжёлой части смолы на некоторых заводах отгоняют фракцию 190–230 °С с целью выделения нафталина. Тяжёлая часть смолы содержит смолисто-асфальтовые компоненты; она используется как сырьё для производства технического углерода или беззольного кокса.

Для жидких продуктов пиролиза характерна высокая концентрация ароматических углеводородов. В лёгких фракциях присутствуют преимущественно бензол и толуол и в меньших концентрациях – углеводороды C₈. Другой существенный компонент жидких продуктов – непредельные углеводороды (олефины, циклоолефины и диены). Диены, как известно, весьма нестабильны и способны полимеризоваться и окисляться на воздухе. Содержание остальных углеводородов невелико. В табл. 9.6 приведены некоторые свойства жидких продуктов, получаемых пиролизом бензина (смесь 75 % прямогонного и 25 % рафината) и керосино-газойлевой фракции (КГФ).

Таблица 9.6

Свойства жидких продуктов пиролиза

Показатели	Сырьё пиролиза	
	бензин	КГФ
Плотность, ρ_{4}^{20} , кг/м ³	850–885	930–960
Иодное число, г I ₂ /100 г	70–85	70–86
Фракционный состав, % масс.:		
н.к. –70 °С	12,0	5,0
70–130 °С	50,0	21,5
130–190 °С	19,1	17,5
190–250 °С	5,5	18,2
> 250 °С	13,4	37,8
> 350 °С	4,3	-
> 450 °С	-	12,8
Элементный состав, % масс.:		
С	89–90	90,8
Н	10–11	8,7
S	0,1	0,56–0,60
Содержание моноароматических углеводородов в смоле пиролиза, % масс.:		
бензол	27,5	10,9
толуол	18,3	7,9
ксилол и этилбензол	9,2	3,8
Выход жидких продуктов на сырьё пиролиза, % масс.	23,0	41,0

9.6. Состав производства пиролиза углеводородов

9.6.1. Блок-схема цеха пиролиза углеводородного сырья включает четыре подсистемы:

- приема и хранения сырья, хранения готовой продукции;
- химического превращения сырья (собственно пиролиза);
- очистки и охлаждения пирогаза;
- промывки пирогаза и конденсации тяжёлых углеводородов;
- отпарки сточных вод.

Блок-схема производства изображена на рис. 9.7.

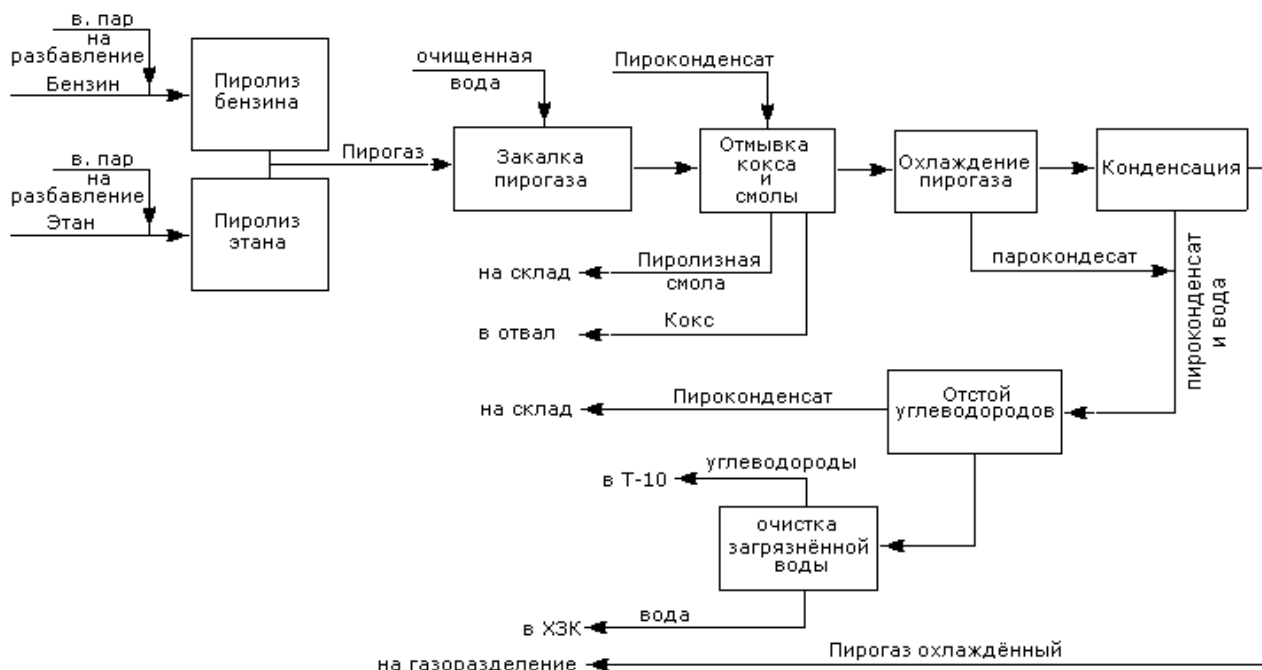


Рис. 9.7. Схема процесса пиролиза бензина

9.6.2. Описание производственного процесса. Усредненным сырьем пиролиза является смесь прямогонного бензина и бензина-рафината в соотношении 2,15:1. Нагрев сырья ведут в четырехпоточной печи градиентного типа с экраном двустороннего облучения. Излучающие стенки состоят из горелок беспламенного типа. Трубы радиантной секции расположены вертикально, конвекционной – горизонтально. Есть также возможность подачи на пиролиз бутана. Всего имеется четыре печи с общей мощностью по бензину 15 т/ч. На входе в печь бензин разбавляют водяным паром давлением 0,88 МПа. Пар подают в количестве не менее 25 % на сырье при подаче ингибитора и не менее 40 % без ингибитора.

Для снижения коксообразования в радиантную секцию в каждый из четырех потоков подают раствор K_2CO_3 в паровом конденсате. Для выжига образовавшегося кокса предусмотрена подача воздуха.

Признаками закоксованности змеевика являются:

- превышение давления в 0,6 МПа на входе в змеевик;
- появление светлых пятен на трубах змеевика (температура стенок повышается до 950 °С);
- более светлая окраска, чем обычно, труб пиролиза (светлее темно-вишневых);
- снижение конверсии сырья при прежних нагрузках и составе сырья, что выражается в снижении выхода пирогаза и повышении его плотности.

Выжиг кокса проводят периодически воздушно-паровой смесью при температуре 700–800 °С. При выжиге особо контролируют равномерность нагрева труб змеевика с целью исключения местных перегревов (по цвету труб) и температуру газов на выходе из змеевика. Продукты сгорания сбрасывают после закалочного устройства по трубопроводу газов прожига в топку печи с температурой не более 400 °С.

Предусмотрена возможность устранения кокса ингибитором. При прекращении подачи сырья в змеевики печи подают раствор ингибитора в течение 7–8 ч при температуре 750–800 °С до исчезновения пятен на змеевиках.

Имеется возможность совместного пиролиза бензина и этана, который подают в четвертый поток печей, а также совместного пиролиза бензина и бутана, который подают также в четвертый поток двух печей.

Смесь бензина и водяного пара нагревают в конвекционной камере теплом газов полного горения топлива, затем подают в радиантную камеру, где нагревают до температуры разложения сырья (740–830 °С) излучением беспламенных горелок. При этих температурах достигается наибольший выход низших олефинов.

Топливом для печей пиролиза является метановодородная фракция, подаваемая с блока разделения пирогаза. Тепло дымовых газов используют для получения пара давлением 0,6 МПа, который отправляют в производственную сеть и используют на технологические нужды. Продукты разложения углеводородов (пирогаз) из змеевиков пиролизной печи подают в закалочное устройство, куда впрыскивают умягченную воду и тем самым проводят моментальное снижение температуры пирогаза до 400 °С с целью прекращения реакции разложения. Предусмотрена закалка пирогаза в *U*-образном холодильнике за счет испарения парового конденсата с применением закаочно-испарительного устройства (ЗИУ). При этом получают водяной пар высокого давления (до 3,5 МПа), который направляют в коллектор водяного пара. Пирогаз после *U*-образного теплообменника закачивают водой и направляют в коллектор. Состав пирогаза представлен в табл. 9.7.

Пиролиз этана осуществляется в специальной печи. Этановую фракцию подают двумя потоками. На входе в печь в каждый поток вводят водяной пар в количестве от 20 до 30 % в зависимости от подачи ингибитора. Для увеличения

конверсии и селективности этана предусмотрена подпитка алленами и водородом. В конвекционной камере печи смесь этана и пара нагревают до 500 °С за счет тепла дымовых газов, и затем подают в конвекционную камеру, где нагревают до 850 °С теплом излучения горелок беспламенного типа. При этой температуре происходит пиролиз. На выходе из печи производят закалку пирогаза впрыском подсмольной воды. При этом температура пирогаза резко снижается до 400 °С. Пирогаз после закалки поступает в общий коллектор пирогаза.

Таблица 9.7

Количество и состав пирогаза после бензиновых печей

№ п/п	Наименование	Бензин					
		прямогонный			рафинат		
		кмоль/ч	% масс.	% мол.	кмоль/ч	% масс.	% мол.
1	Водород	134,0	0,76	6,33	73,0	0,90	7,33
2	Метан	332,0	15,00	15,10	174,0	17,19	17,30
3	Этан	61,6	5,24	2,90	28,2	5,20	2,80
4	Этилен	251,8	19,90	13,6	126,0	20,7	12,5
5	Ацетилен	2,1	0,16	0,11	1,8	0,28	0,18
6	Метилацетилен	1,7	0,20	0,08	0,6	0,14	0,06
7	Винилацетилен	1,2	0,20	0,06	0,8	0,23	0,08
8	Пропан	7,7	0,96	0,40	4,4	1,24	0,40
9	Пропилен	144,0	17,0	5,67	69,0	18,38	6,90
10	Аллен	1,4	0,16	0,07	0,8	0,20	0,08
11	н-Бутан	4,0	0,65	0,19	1,9	0,70	0,20
12	н-Бутилены	16,4	2,60	0,78	9,8	3,40	1,00
13	Изобутилен	16,8	2,67	0,79	11,9	4,74	1,20
14	Бутадиен	20,3	3,10	0,96	8,7	2,94	0,90
15	Бензол	31,4	6,90	1,48	8,6	4,20	0,80
16	Толуол	24,0	6,25	1,13	53,0	4,60	0,50
17	Ксилолы	9,3	2,80	0,44	2,2	1,50	0,20
18	C ₅	47,0	11,37	2,22	16,3	8,60	1,60
19	Углеводороды выше 200 °С	16,0	3,38	0,76	13,0	6,70	1,30
20	Углеводороды, всего	1 134,9	100,0	-	556,3	100,0	-
21	Вода	981,0	50,0	46,36	451,0	50,0	44,70
ИТОГО		2 115,9	150,0	100,0	1 007,3	150,0	100,0

Продукты пиролиза (смесь паров углеводородов и воды) подают на стадию очистки от кокса и отделения пиролизной смолы. Отделение кокса осуществляют в отмывочной колонне циркулирующим пироконденсатом. Из кубовой части колонны выводят кокс, остающийся на поверхности фильтров, а отфильтрованную пиролизную смолу выводят на склад. Пиролизная смола может использоваться как высококачественное сырьё для производства технического углерода. Остальные углеводороды на этой стадии выводят в паровой фазе вместе с парами воды и направляют на стадию охлаждения, где отделяют сконденсированную воду, которую после отпарки отправляют в ХЗК. Далее охлаждённый пирогаз конденсируют и выделяют из него фракцию C_{5+} (тяжёлый пироконденсат), которую отправляют на склад. Эта фракция содержит арены и после химической стабилизации может быть использована при производстве высокооктанового бензина. Пирогаз с температурой 15 °С и давлением 0,04 МПа направляют на газоразделение.

9.6.3. Описание технологической схемы (рис. 9.8)

Пиролиз углеводородов и закалка пирогаза (узел пиролизной печи П-1).

Технологический режим

Расход бензина, кг/ч	15000
Расход водяного пара, кг/ч.....	6000
Температура бензина на входе, °С	100
Температура дымовых газов на перевале, °С.....	1000
Температура пирогаза на выходе, °С	800
Температура пирогаза после закалки, °С.....	300
Давление в борове печи, КПа	600

Сырьё на пиролиз подают из промежуточного склада центробежными насосами в подогреватель Т-1, где подогрев сырья осуществляют теплом пирогаза до температуры 60–100 °С. Далее бензин смешивают с водяным паром в заданном соотношении и подают в змеевик печи П-1, проходящий сначала камеру конвекции, а затем камеру радиационного нагрева.

Топливом для печей пиролиза является топливный газ из сети (метановодород цеха газоразделения), который поступает в цех пиролиза через сепаратор и подогреватель, обогреваемый вторичным паром от котлов-утилизаторов КУ-1 на дымовых газах. Давление топливного газа в цеховом коллекторе регулируется автоматически регулятором давления. Дымовые газы поступают в трубное пространство котлов-утилизаторов КУ-1 с температурой 600 °С, где охлаждаются за счет испарения умягченной воды, подаваемой в межтрубное пространство насосом Н-10 из емкости Е-10. Пар из котлов-катализаторов КУ-1 поступает в коллектор пара давлением 0,6 МПа и используется на технологические нужды в цехах пиролиза и газоразделения. Охлаждённые дымовые газы рассеиваются в атмосфере с помощью дымососа М-1 и трубы.

В конвекционной камере печи П-1 смесь бензина и пара нагревают до температуры 500 °С дымовыми газами и затем подают в радиантную зону, где нагревают до 850 °С теплом излучения горелок беспламенного типа. При этой температуре происходит пиролиз. На выходе пирогаза из печи проводят его за-калку впрыском подсмольной воды, подаваемой насосом Н-7 из ёмкости Е-8. При этом температура пирогаза резко снижается до 400 °С.

Очистка пирогаза от кокса и смолы (узел колонны К-1)

Пирогаз после закалочного устройства направляют в общий коллектор пирогаза, а затем – в две параллельно работающие колонны К-1_{1,2} (состав пиро-газа представлен в табл. 9.8).

На входе в К-1 в трубопровод пирогаза для снижения его температуры подают пироконденсат насосом Н-6 из углеводородного отсека ёмкости Е-8. Колонна К-1 предназначена для снижения температуры пирогаза до 120 °С и отмывки его от сажи и кокса. В колонне установлено 12 колпачковых тарелок в верхней ее части и 8 решетчатых тарелок провального типа – в нижней.

Таблица 9.8

Количество и состав пирогаза на входе в колонну К-1

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.	температура кипения, °С
1	Водород	414	0,80	207,0	12,2	– 252,6
2	Метан	8 093	15,70	505,8	29,9	– 164,5
3	Этилен	10 419	20,21	372,1	22,3	– 103,8
4	Этан	2 895	5,62	96,5	5,7	– 88,6
5	Ацетилен	102	0,20	3,92	0,2	– 81,8
6	Метилацетилен	93	0,18	3,82	0,2	– 32,0
7	Винилацетилен	107	0,21	2,06	0,1	– 5,50
8	Пропилен	9 037	17,53	215,2	12,7	– 47,7
9	Пропан	540	1,05	12,3	0,7	– 42,1
10	Аллен	89	0,17	2,2	0,1	– 32,0
11	н-Бутан	344	0,67	6,4	0,4	– 0,50
12	н-Бутилены	1 468	2,85	27,2	1,6	– 6,25
13	Изобутилен	1 711	3,32	32,9	1,9	– 6,90
14	Бутадиен	1 572	3,05	29,1	1,7	– 4,50
15	Бензол	3 117	6,05	40,0	2,4	80,10
16	Толуол	2 949	5,72	32,1	1,9	110,60
17	Ксилолы	1 234	2,39	11,6	0,7	144,40
18	Углеводороды C ₅	4 908	9,52	68,2	4,0	9,5 – 36,07
19	Углеводороды C ₆₊	2 458	4,77	21,9	1,3	
20	Углеводороды	51 550	100,0	1 690,3	100,0	
21	Вода	25 575	50,0	–		100
ИТОГО		87 125	150,0	–		–



Рис. 9.8. Технологическая схема пиролиза бензина

Отмывка кокса и смолы (узел колонны К-1).

Технологический режим

Давление верха, МПа	0,055
Температура пирогаза на входе, °С	185
Температура пирогаза на выходе, °С	105
Температура в кубе колонны, °С	125

Пирогаз направляют в нижнюю часть колонны К-1, где его отмывают от сажи и кокса циркулирующей пиролизной смолой. Пиролизная смола из куба К-1 самотеком проходит через фильтры Ф-1 и поступает на всасывание насоса Н-2, а затем возвращается в среднюю часть колонны через разбрызгиватели. Избыток пиролизной смолы по уровню в колонне К-1 выводят в емкость Е-3, оттуда откачивают на склад насосом Н-1. Для охлаждения пирогаза до 120 °С в верхнюю часть колонны К-1 подают пироконденсат насосом Н-3.

После колонны К-1 пирогаз, состав которого приведен в табл. 9.9, направляют: а) на подогрев бензина в подогревателе Т-1; б) на воздушные холодильники (КВО) Т-4.

Таблица 9.9

Количество и состав пирогаза на выходе из колонны К-1

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	температура кипения, °С
1	Водород	559	0,4	279,5	- 252,6
2	Метан	8 434	5,9	527	- 164,5
3	Этан	4 145	2,9	138,2	- 88,6
4	Этилен	13 600	9,5	486	- 103,8
5	Ацетилен	126	0,1	4,7	- 81,8
6	Метилацетилен	94	0,05	2,3	- 32
7	Винилацетилен	110	0,1	2,0	5,5
8	Пропан	538	0,4	12,2	- 42,1
9	Пропилен	7 977	5,5	190	- 47,7
10	Аллен	89	0,05	2,2	- 32
11	н-Бутан	348	0,2	6,0	- 0,5
12	н-Бутилены	1 474	1,0	26,3	- 6,25
13	Изобутилен	1 613	1,1	28,8	- 6,90
14	Бутадиен	1 620	1,1	30,0	- 4,5
15	Бензол	3 117	2,2	40,0	80,1
16	Толуол	2 693	1,9	29,3	110,6
17	Ксилолы (в пересчёте на ортоксил)ол)	1 234	1,9	11,54	144,4
18	Углеводороды C ₅	5 274	13,7	62,0	36,07; 27,85 и 9,5
19	Пироконденсат	43 200	30,1	450	
20	Вода	47 305	32,9	2630	100
ИТОГО		85 817	100	4958	-

Пиролизная смола должна содержать 6,8 % фракции углеводородов C_5-200 °С и 93,2 % тяжелых углеводородов.

Охлаждение пирогаза, отделение пироконденсата и воды (рис. 9.8).

В воздушных холодильниках Т-4 смесь пирогаза и паров воды охлаждается до температуры 85 °С и подаётся в ёмкость – сепаратор Е-4. Конденсат, содержащий 99,5 % воды и 0,5 % углеводородов C_5-200 °С, из сепаратора сливают в разделитель Е-7.

Пирогаз после сепаратора Е-4 поступает в промыватель К-2, состоящий из трубы **Вентури** и циклонного каплеуловителя, где отмывается от сажи и кокса. Благодаря высокой степени турбулентности в трубе **Вентури** происходит коагуляция твердых частиц и капель. Для уменьшения уноса кокса с пирогазом из промывателя в него подается пироконденсат насосом Н-8 из углеводородного отсека отстойника Е-6. Избыток пироконденсата по уровню в кубовой части К-2 отводится через нижний вывод в разделитель Е-7.

Узел конденсации *предназначен для конденсации тяжёлых углеводородов и отделения их от воды.*

Технологический режим

Конденсаторы воздушного охлаждения (КВО):

давление в сепараторе Е-4, МПа 0,052

температура пирогаза на выходе, °С 85

Водяные конденсаторы (Т-5):

давление после промывателя К-2, МПа 0,05

температура пирогаза на выходе, °С 40

Аммиачные конденсаторы (Т-6):

давление в сепараторе Е-5, МПа 0,045

температура пирогаза на выходе, °С 15

Пирогаз после промывателя К-2 (состав представлен в табл. 9.10) по общему коллектору поступает в водяные холодильники Т-5, где происходит охлаждение его промоборотной водой до 40 °С. При этом конденсируются пары воды и тяжелых углеводородов.

Таблица 9.10

Количество и состав пирогаза на выходе из промывателя К-2

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	температура кипения, °С
1	Водород	559	0,90	279,50	- 252,6
2	Метан	8 434	14,10	527,00	- 164,5
3	Этан	4 145	6,90	138,20	- 88,6
4	Этилен	13 600	22,70	486,00	- 103,8
5	Ацетилен	126	0,20	4,70	- 81,8
6	Метилацетилен	94	0,20	2,30	- 32,0
7	Винилацетилен	110	0,20	2,00	5,50
8	Пропан	538	0,90	12,20	- 42,1
9	Пропилен	7 977	13,30	190,00	- 47,7
10	Аллен	89	0,10	2,20	- 32,0
11	н-Бутан	348	0,60	6,00	- 0,50
12	н-Бутилены	1 474	2,50	26,30	- 6,25
13	Изобутилен	1 613	2,70	28,80	- 6,90
14	Бутадиен	1 620	2,70	30,00	- 4,50
15	Бензол	2 617	4,40	33,60	80,10
16	Толуол	1 893	3,10	20,50	110,60
17	Ксилолы (в пересчете на ортоксиллол)	784	1,30	7,30	144,40
18	Углеводороды C ₅	4 624	7,70	54,40	36,07; 27,85 и 9,5
19	Вода	9 300	15,5	516	100,00
ИТОГО		59 945	100,0	2367	-

Конденсат из конденсатора Т-5 сливается в разделитель Е-7, состав которого приведен в табл. 9.11.

Таблица 9.11

Количество и состав конденсата после Т-5

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кг/ч	% мол.
1	Бензол	700	7,00	9,00	2,05
2	Толуол	773	7,80	8,40	1,91
3	Ксилолы (в пересчёте на орто)	442	4,40	4,00	0,91
4	Углеводороды C ₅	640	6,40	7,60	1,73
5	Пироконденсат	-	-	-	-
6	Вода	7 400	74,4	411	93,40
ИТОГО		9 955	100,0	440	100

Пирогаз (табл. 9.12) после водяных холодильников поступает в аммиачные холодильники Т-6, где охлаждается испаряющимся при давлении 0,125 МПа (+2 °С) аммиаком до 15 °С.

Таблица 9.12

Количество и состав пирогаза на выходе из Т-5

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кг/ч	% мол.
1	Водород	559	1,12	279,50	14,44
2	Метан	8 434	16,87	527,00	27,39
3	Этан	4 145	8,29	138,20	7,13
4	Этилен	13 600	27,19	486,00	25,10
5	Ацетилен	126	0,25	4,70	0,24
6	Метилацетилен	94	0,19	2,30	0,11
7	Винилацетилен	110	0,22	2,00	0,10
8	Пропан	538	1,08	12,20	0,63
9	Пропилен	7 977	15,96	190,00	9,81
10	Аллен C_3H_4	89	0,18	2,20	0,11
11	н-Бутан	348	0,70	6,00	0,31
12	н-Бутилены	1 474	2,95	26,30	1,36
13	изо-Бутилен	1 613	3,23	28,80	1,49
14	Бутадиен	1 620	3,24	30,00	1,55
15	Бензол	1 917	3,84	24,58	1,27
16	Толуол	1 120	2,24	12,44	0,64
17	Ксилолы (в пересчёте на ортоксилл)	342	0,68	3,26	0,17
18	Углеводороды C_5	3 984	7,97	55,33	2,86
19	Пирооконденсат	-	-	-	-
20	Вода	1 900	3,80	105,56	5,45
ИТОГО		49 990	100,0	1 936,37	100,0

Газожидкостная смесь из холодильников Т-6 поступает в сепаратор Е-5, откуда пирогаз с давлением не более 0,04 МПа, температурой 12–15 °С и составом (табл. 9.13) направляется на газоразделение.

Таблица 9.13

Состав и количество пирогаза на выходе из цеха пиролиза

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кг/ч	% мол.
1	Водород	548	1,2	279,50	14,44
2	Метан	8 273	18,2	527,00	27,39
3	Этан	4 083	9,0	138,20	7,13
4	Этилен	13 373	29,3	486,00	25,10
5	Ацетилен	124	0,3	4,70	0,24
6	Метилацетилен	92	0,2	2,30	0,11
7	Винилацетилен (бутенин)	108	0,2	2,00	0,10
8	Пропан	536	1,2	12,20	0,63
9	Пропилен	7 933	17,4	190,00	9,81
10	Аллен C_3H_4	87	0,2	2,20	0,11
11	н-Бутан	339	0,70	6,00	0,31
12	н-Бутилены	1 500	3,3	26,30	1,36
13	изо-Бутилены	1 630	3,6	28,80	1,49
14	Бутадиен	1 620	3,6	30,00	1,55
15	Бензол	1 127	2,5	24,58	1,27
16	Толуол	416	0,9	12,44	0,64
17	Ксилолы (в пересчёте на орто)	17	0,1	3,26	0,17
18	Углеводороды C_5	3 560	7,8	55,33	2,86
19	Пироконденсат	-	-	-	-
20	Вода	200	0,4	105,56	5,45
ИТОГО		45 560	100,0	1 936,37	100,00

Конденсат (смесь воды и пироконденсата) из отделителя Е-5 (табл. 9.14) сливают в разделитель Е-6.

Жидкий аммиак поступает в межтрубное пространство холодильников Т-6 из холодильного цеха. Пары аммиака отводятся из Т-6 через сепаратор Е-9 назад в холодильный цех. Давление газообразного аммиака после сепаратора Е-9 поддерживается регулятором постоянства давления, клапан которого установлен на трубопроводе отвода паров аммиака.

При повышении давления пирогаза на выходе из цеха до 0,09 МПа автоматически закрываются электроздвижки на трубопроводах бензина в печи пиролиза и открывается электроздвижка на сбросе пирогаза из сепаратора Е-5 на факел.

Таблица 9.14

Количество и состав конденсата после Е-6

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кг/ч	% мол.
1	Метан	4	0,10	0,25	0,20
2	Этан	15	0,40	0,5	0,40
3	Этилен	28	0,70	1,0	0,80
4	Пропан	7	0,20	0,15	0,63
5	Пропилен	80	1,90	19	1,50
6	н-Бутан	16	0,40	0,3	0,31
7	н-Бутилены	39	1,00	0,7	0,60
8	изо-Бутилен	45	1,10	0,8	1,00
9	Бутадиен	65	1,60	1,2	1,00
10	Бензол	751	18,30	9,6	7,70
11	Толуол	650	15,80	7,0	5,60
12	Ксилолы (в пересчёте на орто)	300	7,30	2,9	2,30
13	Углеводороды C ₅	400	9,70	4,7	3,70
14	Вода	1700	41,50	94,5	75,30
ИТОГО		4100	100,0	125,5	100,0

В разделителе Е-7 происходит разделение водной и углеводородной частей. Углеводородная часть (пироконденсат) собирается сверху и через перегородку сливается в углеводородный отсек, оттуда отводится насосом Н-4 наверх промывочной колонны К-1, торец коллектора пирогаза, промыватель К-2, на промывку электроздвижек на входе пирогаза в К-1, а балансный избыток отводят в ёмкость Е-6. В разделитель Е-7 сливается также углеводородный конденсат из конденсатора Т-7 колонны К-3, подсмольная вода из цеха газоразделения. Вода из разделителя Е-7 откачивается насосом Н-4 в сборник Е-8 по уровню раздела фаз. В разделителе Е-6 отделяется пироконденсат от подсмольной воды и через перегородку сливается в углеводородный отсек, оттуда насосом Н-8 откачивается на склад. Состав пироконденсата приведен в табл. 9.15.

Таблица 9.15

Количество и состав пироконденсата на склад из разделителя Е- 6

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кг/ч	% мол.
1	Углеводороды C ₄	77	0,9	1,4	1,4
2	Бензол	2 332	28,10	29,9	31,05
3	Толуол	2 505	30,20	27,8	28,30
4	Ксилолы (в пересчёте на ортоксил)ол)	1 192	14,40	11,1	11,50
5	Углеводороды C ₅	218	26,40	26,8	27,80
ИТОГО		6 324	100,0	97,0	100

Отпарка углеводородов из сточных вод из технологической воды и подготовка её для вывода в химзагрязнённую сеть канализации (ХЗК).

Подсмольная вода из разделителя Е-7, подтоварная вода со склада, жидкость из сепараторов поступают в сборник Е-8, где происходит разделение водной и углеводородной частей. Воду из сборника Е-8 подают насосом Н-7 на закалку пирогаза в закалочный аппарат, а балансный избыток по уровню подают через теплообменник Т-9 вверх отпарной колонны К-3. Уровень раздела фаз в Е-8 поддерживается постоянным.

Отпарка углеводородов из подсмольной воды (узел колонны К-3). Технологический режим: а) давление верха 0,1 МПа; б) температура в кубе 130 °С.

Подогретую подсмольную воду подают в насадочную колонну К-3 (насадка в К-3 – керамические кольца Рашига размером 25×25×3, два слоя по 3950 мм). Жидкость, стекающую сверху колонну К-3 по насадке, собирают в нижней части колонны на глухой тарелке и сливают в кипятильник Т-8, обогреваемый водяным паром с давлением 0,6 МПа. Регулирование температуры в кубе К-3 производят автоматически с коррекцией по температуре в кубе. Клапан регулятора установлен на трубопроводе пара в кипятильник Т-8. Водяные пары сверху колонны К-3 направляют в конденсатор Т-7, охлаждаемый водой, подаваемой в трубное пространство. Конденсат из Т-7 сливают в коллектор конденсата водяных холодильников Т-5; отдувку – в коллектор пирогаза после Т-5. Фузельная вода из куба К-3 проходит теплообменник Т-9, затем холодильник Т-10, охлаждаемый водой, и сбрасывается в ХЗК с температурой не более 40 °С.

В схеме установлены две колонны, так как периодически необходима промывка каждой из них пироконденсатом от смол. Промывку осуществляют пироконденсатом от насоса Н-8 из разделителя Е-6. Пироконденсат после промывки сливают в разделитель Е-7. Затем колонну пропаривают водяным паром.

9.6.4. Особенности и недостатки

Особенности:

- возможность регулирования селективности процесса подачей водяного пара на разбавление сырья пиролиза;
- наличие большой поверхности технологического оборудования с температурой выше температуры окружающей среды;
- наличие большого количества конденсата водяного пара, загрязнённого углеводородами;
- наличие большого количества паров углеводородов в непосредственной близости к открытому огню в печах.

Недостатки:

- наличие катионов калия в пиролизной смоле;
- неустойчивость качества пиролизной смолы по доле углеводородов C_5 ;
- низкий уровень использования тепла пирогаза;
- неудовлетворительная утилизация кокса, подсмольной и подтоварной воды.

9.7. Газоразделение

9.7.1. Описание технологического процесса. Пирогаз, состав которого приведен в табл. 9.13, подают на разделение при избыточном давлении 0,06 МПа и температуре 15 °С.

В процессе разделения получают следующие продукты:

- метановодородную фракцию (МВФ) – отводят в топливную сеть;
- этановую (ЭФ) – возвращают на пиролиз;
- этилен со степенью чистоты 99,9 % – отводят на товарный склад;
- пропилен со степенью чистоты 99,8 % – отводят на товарный склад;
- пропановую фракцию с содержанием пропана 90–92 % – отводят на склад;
- бутадиеновую фракцию – отводят на склад;
- пентановую фракцию – возвращают в цех пиролиза.

Пирогаз сжимают четырёхступенчатым компрессором до давления 4,0 МПа. При этом в процессе межступенчатого охлаждения оборотной водой и пропиленом конденсируются углеводороды C_{5+} , которые отправляют на установку фракционирования межступенчатого конденсата.

С нагнетания 4-й ступени пирогаз направляют через холодильники в сепаратор, где при температуре 40 °С и давлении 4,0 МПа отделяют часть углеводородов C_{4+} , которые отправляют на разделение. Газ направляют на отмывку от углекислого газа и сернистых соединений слабым раствором щёлочи, а затем – на осушку. Жидкие поглотители влаги не могут снизить точку росы ниже минус 15 °С. В рассматриваемом процессе необходимо вести осушку до точки ро-

сы минус 60 – минус 70 °С. Поэтому в качестве осушителя используют твёрдый адсорбент – цеолиты. Эта обработка необходима в связи с возможным образованием пробок, состоящих из гидратов углеводородов при понижении температуры до глубокого холода. В случае проскока влаги или CO_2 в точки возможного накопления гидратов подают метанол, растворяющий их. После осушки пирогаз направляют на предварительное охлаждение технологическими потоками и пропиленовым холодом с параметрами минус 18 °С и минус 37 °С соответственно, где его охлаждают до минус 30 °С. Давление при этом снижается до 3,8 МПа. При этих условиях появляется жидкая фаза, и смесь направляют в сепаратор, где её разделяют на два потока. Газовый поток дополнительно охлаждают последовательно холодом паров этилена с верха колонны К-5 и этиленовым холодом с температурой минус 56 °С, после чего направляют в верхнюю часть деметанизатора. Жидкость снизу сепаратора подают в холодильник, охлаждаемый потоком метановодородной фракции (МВФ) с температурой минус 107 °С и далее направляют в нижнюю часть деметанизатора. При этом жидкость имеет температуру минус 47 °С.

Особенность технологии данного процесса заключается в отсутствии хранилища жидкого этилена, что вызывает необходимость постепенного «накопления» холода при пуске и выводе на нормальный технологический режим. Достигается это постепенным захолаживанием пирогаза с использованием пропиленового холода трёх параметров (+6; минус 18 и минус 37 °С) и холода потоков МВФ после дросселирования её с 3,7 до 0,8 МПа. Получающиеся при этом жидкие потоки вместе с частью углеводородов C_{3+} направляют на разделение, а жирный газ в основном – на факел. Постепенно с понижением температуры из газа отделяют углеводороды C_3 и C_2 , и МВФ «облегчается». При правильном управлении процессом и устойчивой работе насосно-компрессорного оборудования вывод на нормальный технологический режим достигается за 72–80 ч непрерывной работы.

Порядок захолаживания можно понять при исследовании принципиальной схемы «накопления» холода. На начальной стадии холод производится на дросселирующем клапане перед сепаратором Е-13 за счёт эффекта **Джоуля – Томсона** и утилизируется в ряде теплообменников, в том числе в 18, 11, 16. В потоке, направляемом из куба колонны К-3, постепенно увеличивается содержание фракции C_2 , которая скапливается в кубе колонны К-5. При достижении заданного уровня в кубе К-5 (рис. 9.8) пускается этиленовый компрессор М-2 и продолжается вывод цеха на режим.

Схема «накопления» холода приведена на рис. 9.9.

В данном процессе ацетиленовые соединения, образующиеся при пиролизе и содержащиеся в пирогазе, выводят на гидрирование с этан-этиленовой фракцией. Гидрирование осуществляют водородом на палладиевом катализаторе в газовой фазе. Продукты реакции также подвергают осушке на цеолитах.

В схеме концентрирования этилена в качестве теплового насоса используют трёхступенчатый этиленовый компрессор. Для создания холода плюс 6; -18 и -37 °С используют пропиленовую холодильную установку с трёхступенчатым пропиленовым компрессором.

- компримирование с последовательным отделением углеводородов C_5 и C_4 при межступенчатом охлаждении газа;
- очистка и осушка пирогаза;
- предварительное охлаждение с использованием холода технологических потоков;
- низкотемпературное газоразделение с пропиленовым и этиленовым холодильными циклами;
- выделение фракций углеводородов C_3 , C_4 , C_3H_6 и пироконденсата.

221

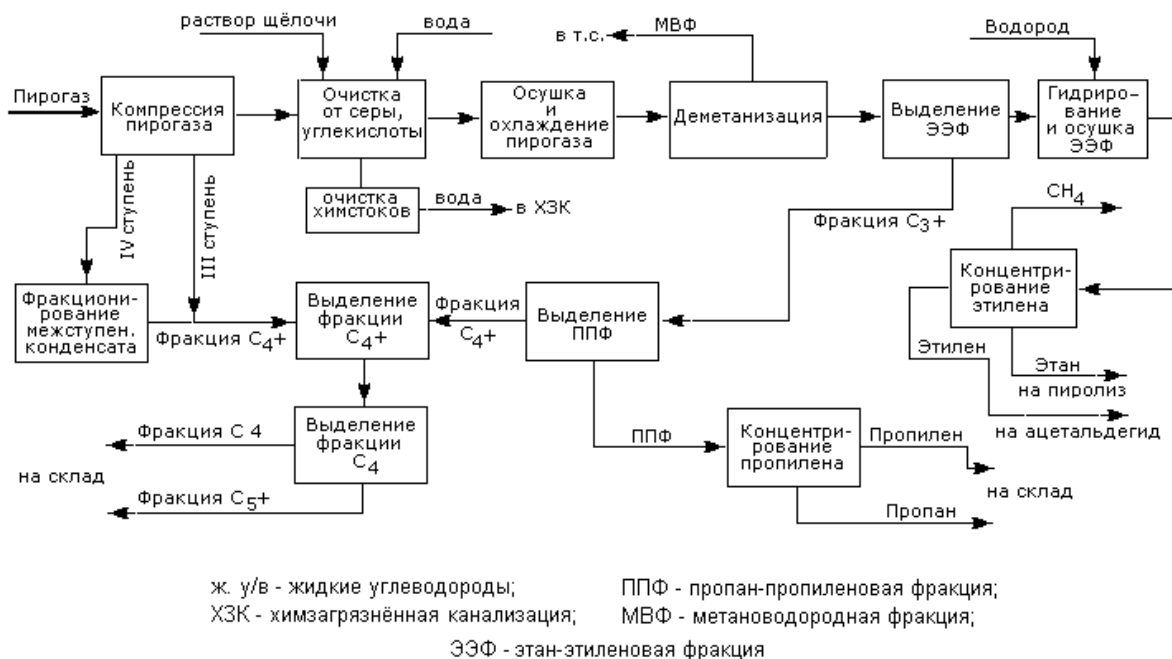


Рис. 9.10. Структурная схема процесса разделения пирогаза

9.7.3. Описание производственного процесса. Смесь углеводородов в газообразном состоянии подают на стадию компримирования, где проводят ступенчатое сжатие газа с промежуточным охлаждением и отводом сконденсированных углеводородов на стадию фракционирования. Сжатый до высокого давления газ очищают от серы и CO_2 , после чего подают на осушку и предварительное охлаждение до температуры минус 27 – минус 30 °С. Охлаждённый газ последовательно проходит стадии деметанизации, выделения этан-этиленовой фракции, которую очищают от ацетиленовых примесей и подвергают разделению на стадии концентрирования этилена. Товарный этилен в газовой фазе отправляют потребителю. Метановодородную фракцию направляют в топливную сеть, а этановую фракцию возвращают на пиролиз.

Углеводороды фракции C_{3+} подвергают фракционированию с выделением пропан-пропиленовой фракции (ППФ) и фракции C_4 . ППФ разделяют с получением товарного пропилена и пропановой фракции. Углеводороды C_4 , содержащие бутадиен и бутилены, направляют на выделение бутадиена. Фракцию углеводородов C_5 (лёгкий пироконденсат) отправляют на склад.

9.7.4. Описание технологической схемы

Компримирование, очистка и осушка пирогаза (рис. 9.11).

Для компримирования пирогаза используют центробежный компрессор М-1. Пирогаз из цеха пиролиза под давлением 0,04–0,06 МПа с температурой ≤ 15 °С по коллектору поступает в сепаратор Е-1, где газ отделяют от углеводородного конденсата, воды и тяжелых углеводородов. Конденсат самотеком сливается в сборник Е-2, который соединен по газовому потоку с сепаратором Е-1.

В сборник Е-2 сливается также углеводородный конденсат из межступенчатых сепараторов Е-3, Е-4, Е-5, Е-6. Для отделения легких углеводородов от подсмольной воды в сборник Е-2 подают водяной пар по встроенному змеевику.

Воду непрерывно отводят насосом Н-1 в цех пиролиза. Из сепаратора Е-1 пирогаз поступает в приёмный коллектор центробежных, двухцилиндровых четырехсекционных пирогазовых компрессоров М-1. После первой ступени (секции) сжатия пирогаз поступает с давлением 0,3 МПа и температурой 100 °С в водяной холодильник Т-1, а затем – в пропиленовый холодильник Т-2. Парожидкостную смесь из обоих холодильников подают в сепаратор Е-3 с температурой 15–25 °С, где углеводороды $C_5 +$ (пироконденсат) отделяют от пирогаза и по уровню в сепараторе Е-3 сливают в сборник Е-2.

Пирогаз из сепаратора Е-3 подают во всасывающую линию второй ступени М-1, где сжимают до давления 0,95 МПа и последовательно направляют в водяной и пропиленовый холодильники Т-3, Т-4 соответственно. Парожидкостную смесь с температурой 15–25 °С отводят в сепаратор Е-4, откуда жидкость также сливают в ёмкость Е-2. Из сепаратора Е-4 пирогаз поступает во всасывающую линию третьей ступени М-1. При этом пирогаз имеет следующий состав (табл. 9.16).

Таблица 9.16

Состав и количество пирогаза после второй ступени

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Водород	552	1,2	276,0	15,30
2	Метан	9 089	20,3	568,0	31,30
3	Этилен + ацетилен	13 598	31,7	486,2	26,90
4	Этан	4 072	9,1	135,6	7,50
5	Пропилен + метилацетилен	7 996	17,9	190,2	10,50
6	Пропан	527	1,2	12,0	0,70
7	Углеводороды C_4	4 985	11,2	88,9	4,90
8	Углеводороды C_5	2 978	6,7	41,4	2,30
9	Углеводороды C_6 (бензол)	723	1,6	9,2	0,50
10	Углеводороды C_7 (толуол)	131	0,3	1,5	0,10
ИТОГО		44 671	100,0	1776	100,0

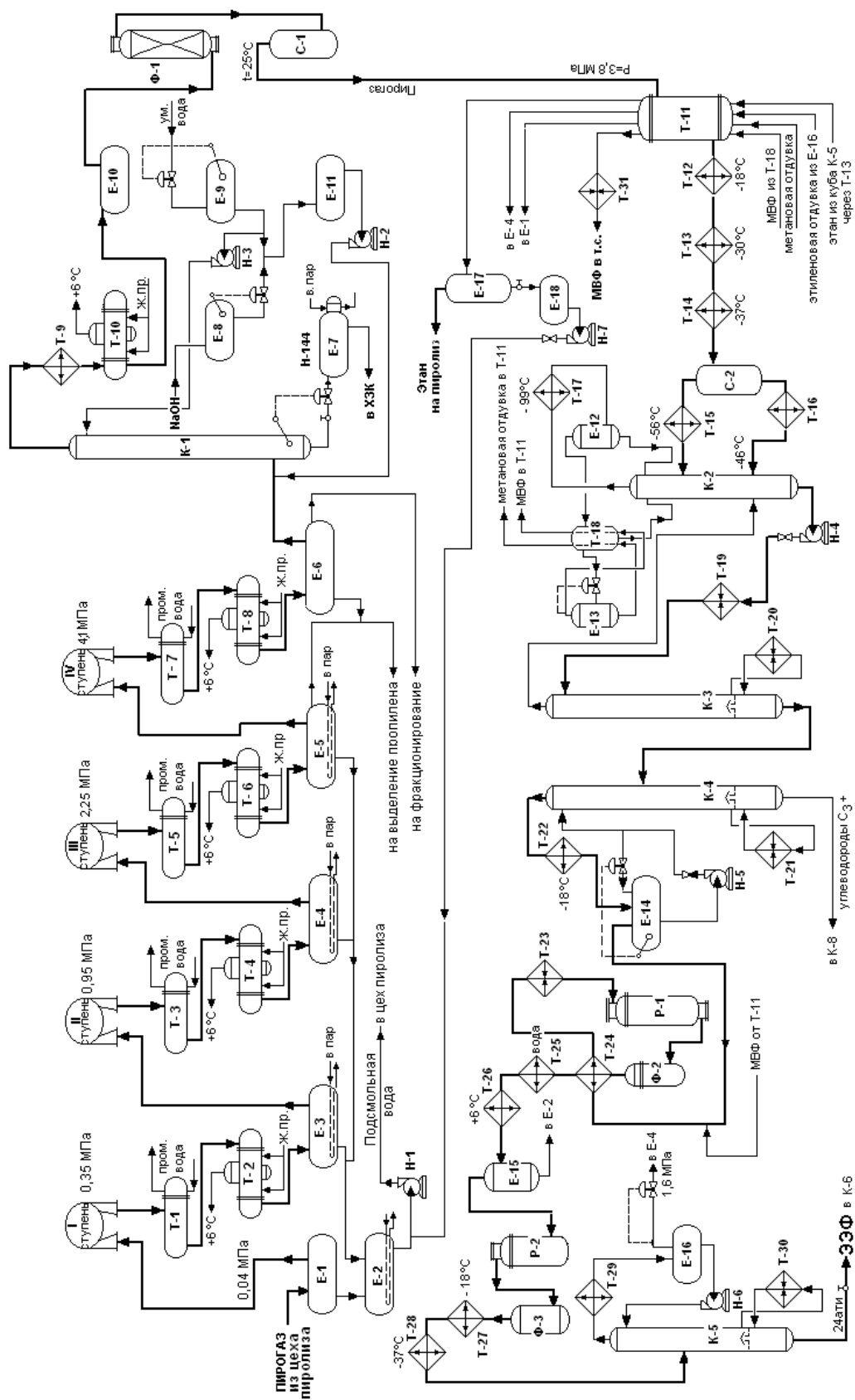


Рис. 9.11. Технологическая схема узла компримирования и очистки пирогаза

Сжатый до 2,25 МПа и нагретый до 100 °С пирогаз подают в холодильники Т-5, Т-6. Парожидкостную смесь сливают в сепаратор Е-5, откуда нижний слой конденсата (подсмольную воду) сливают в коллектор подсмольной воды и далее – в сборник Е-2. Верхний слой (углеводородный конденсат) отводят на третью установку в колонну К-13 через сборник Е-35 (состав в табл. 9.17).

Таблица 9.17

Состав и количество углеводородного конденсата после третьей ступени (сборник Е-5)

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Метан	56	1,15	3,5	3,8
2	Этилен	308	6,34	11,0	11,9
3	Этан	138	2,84	4,6	5,0
4	Пропилен	860	17,70	20,5	22,2
5	Пропан	66	1,36	1,5	1,6
6	Углеводороды C ₄	1 135	23,35	20,3	22,0
7	Углеводороды C ₅	1 610	33,13	22,4	24,3
8	Углеводороды C ₆ (бензол)	546	11,23	7,0	7,6
9	Углеводороды C ₇ (толуол)	141	2,90	1,5	1,6
ИТОГО		4 860	100,0	92,3	100,0

Состав пирогаза после третьей ступени компримирования приведен в табл. 9.18.

Таблица 9.18

Состав и количество пирогаза после третьей ступени

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ ч	% мол.
1	Водород	552	1,30	276,0	15,30
2	Метан	9 089	21,20	568,0	31,00
3	Этилен + ацетилен	13 598	31,68	486,2	27,10
4	Этан	4 072	9,50	135,6	7,60
5	Пропилен + C ₃ H ₄	9 108	21,20	216,5	12,10
6	Пропан	602	1,40	13,7	0,80
7	Углеводороды C ₄	4 337	10,10	77,3	4,30
8	Углеводороды C ₅	1 368	3,2	19,0	1,10
9	Углеводороды C ₆ (бензол)	177	0,40	2,2	0,09
10	Углеводороды C ₇ (толуол)	10	0,02	0,1	0,01
ИТОГО		42 913	100,0	1 794,6	100,0

Из сепаратора Е-5 пирогаз направляют во всасывающую линию четвертой ступени М-1, где его сжимают до 4,0 МПа, а затем последовательно подают в холодильники Т-7, Т-8. Парожидкостную смесь подают с температурой 15–25 °С в сепаратор Е-6, отсюда нижний водный слой сливают в сборник Е-2. Верхний слой (углеводородный конденсат), состав которого приведён в табл. 9.19, подают на третью установку в колонну предварительного фракционирования К-12 через подогреватель Т-12а.

Таблица 9.19

Состав углеводородного конденсата после сепаратора четвертой ступени (Е-6)

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Метан	303	3,28	18,9	8,30
2	Этилен	1 540	16,67	55,0	24,00
3	Этан	585	6,33	19,5	8,50
4	Пропилен	3 120	33,77	74,1	32,30
5	Пропан	242	2,62	5,5	2,40
6	Углеводороды C ₄	2 147	23,24	38,3	16,70
7	Углеводороды C ₅	1 152	12,47	16,0	7,00
8	Углеводороды C ₆ (бензол)	141	1,53	1,8	0,79
9	Углеводороды C ₇ (толуол)	10	0,09	0,1	0,01
ИТОГО		9 240	100,00	92,3	100,00

Из сепаратора Е-6 пирогаз, состав которого приведен в табл. 9.20, направляют на щелочную очистку от сернистых соединений и углекислоты в колонну К-1.

Таблица 9.20

Состав и количество пирогаза на щелочную очистку

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Водород	552	1,30	276,0	15,30
2	Метан	9 330	22,70	583,1	32,10
3	Этилен + ацетилен	15 471	37,90	553,1	30,60
4	Этан	4 159	10,10	138,5	7,70
5	Пропилен + C ₃ H ₄	8 548	20,80	203,3	11,30
6	Пропан	545	1,30	12,4	0,70
7	Углеводороды C ₄	2 190	5,30	39,0	2,10
8	Углеводороды C ₅	216	0,5	3,0	0,18
9	Углеводороды C ₆ (бензол)	36	0,09	0,4	0,02
ИТОГО		41 047	100,0	1 794,6	100,0

Очистка пирогаза от углекислоты и сернистых соединений (узел колонны К-1). Очистку производят водным раствором NaOH с концентрацией до 10 % под давлением 3,6–3,9 МПа при температуре 70 °С. Раствор щелочи подают центробежным насосом Н-2 в трубопровод пирогаза перед входом в колонну К-1. Верхнюю часть колонны орошают умягченной водой, подаваемой насосом Н-3 из сепаратора Е-9, для отмывки щелочи из пирогаза. Отработанную воду со щелочью собирают в кубовой части колонны К-1 и отводят в сепаратор Е-7, где отпаривают и отдувают растворенные в ней углеводороды в сепаратор всасывающей линии второй ступени Е-3. Отработанную воду из сепаратора Е-7 через водяной холодильник отводят в ХЗК. Свежий раствор щелочи готовят в сепараторе Е-11, откуда насосом Н-2 подают в линию пирогаза.

Осушку пирогаза до точки росы не выше минус 60 °С осуществляют адсорбционным методом с использованием цеолитов при температуре 18–27 °С и давлении 3,8 МПа. Пирогаз из промывной колонны К-1 проходит последовательно водяной холодильник Т-9, пропиленовый холодильник Т-10, сепаратор Е-10, где пирогаз отделяется от воды, унесенной из колонны К-1, а также от углеводородного конденсата, образующегося при охлаждении пирогаза в холодильниках Т-9 и Т-10. Отделение углеводородов C_5 и C_4 имеет исключительно важное значение. *Содержание в газе 3–5 % (масс.) углеводородов C_5 приводит к быстрой потере активности адсорбента.*

Жидкость из сепаратора Е-10 отводят в колонну К-12 (рис. 9.13). Пирогаз из сепаратора Е-10 подают на осушку от влаги в систему осушки, состоящую из четырех осушителей Ф-1, разделенных на две пары спаренной арматурой (см. рис. 9.8). Осушитель представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, загруженный адсорбентом (цеолитами). Одновременно на осушке пирогаза работает одна пара осушителей, другая пара в это время находится на регенерации. Осушаемый пирогаз, имеющий состав, как показано в табл. 9.20, проходит последовательно снизу вверх два осушителя работающей пары, фильтр, где из пирогаза улавливают унесенные частицы адсорбента, и направляют через сепаратор С-1 на охлаждение в холодильник Т-11.

Адсорбент регенерируют метановодородной фракцией, взятой после аппарата Т-11. МВФ при горячей продувке осушителей нагревают в печи, установленной в цехе пиролиза. МВФ после осушителей при их регенерации подают после охлаждения в топливную сеть.

Установка №2 (рис. 9.11, колонны К-1,2,3,4,5 и рис. 9.12, колонны К-6,7) предназначена для разделения пирогаза на следующие компоненты:

а) метановодородную фракцию (МВФ); б) этан-этиленовую фракцию; в) фракцию C_{3+} ; г) этан; д) этилен.

Охлаждение пирогаза с целью подготовки его к ректификации осуществляют в несколько этапов (рис. 9.11).

Пирогаз после фильтра Ф-1 (рис. 9.8) охлаждают (рис. 9.11):

- до температуры 10–12 °С в теплообменнике Т-11 холодом обратных потоков МВФ и метановой отдувки, поступающей из холодильника Т-36, а также этиленовой отдувки, поступающей из сборника Е-16, и этановой фракции, поступающей из куба колонны К-6 после теплообменника Т-13;

- до температуры минус 5 °С в пропиленовом холодильнике Т-12, охлаждаемом циркулирующим пропиленом с температурой минус 18 °С (кипит при давлении 0,18 МПа);

- до температуры минус 12 °С в этановом теплообменнике Т-13 холодом этановой фракции из куба колонны К-6;

- до температуры минус 20 °С в пропиленовом холодильнике Т-14, где охлаждение проводят за счет испарения циркулирующего пропилена с температурой минус 37 °С (кипит при давлении 0,05 МПа);

- до температуры минус 38 °С в этиленовом теплообменнике Т-15а, где охлаждение осуществляют газообразным этиленом верха колонны К-6, имеющим температуру минус 56 °С (давление 0,65 МПа);

- до температуры минус 50 °С в этиленовом холодильнике Т-15, где охлаждение ведут циркулирующим этиленом, имеющим температуру минус 56 °С (кипит при давлении 0,65 МПа).

МВФ после теплообменника Т-11 сбрасывают в топливную сеть.

Этановую фракцию после теплообменника Т-11 подают в сепаратор и далее – на пиролиз.

Парожидкостную углеводородную смесь после теплообменника Т-14 подают в сепаратор С-2. Фракцию газообразных углеводородов из сепаратора направляют в теплообменник Т-15а, затем в теплообменник Т-15, где охлаждают до –50 °С и подают в среднюю часть колонны К-2. Состав газа дан в табл. 9.21.

Охлаждение пирогаза в теплообменнике Т-15 осуществляется кипящим при давлении 0,65 МПа (температура минус 56 °С) циркулирующим этиленом, поступающим через сепаратор Е-15 с 5-й тарелки колонны К-7 (рис. 9.12). Газообразный этилен из сепаратора Т-15 смешивают с газовым потоком верха колонны К-6, сборника Е-20 и подают в многоходовой теплообменник Т-36, после которого объединяют с этиленом из теплообменников Т-15а, Т-35, Т-38, а затем направляют в буфер Е-26. Из буфера этилен поступает во всасывающую линию третьей ступени этиленового компрессора М-2. В межтрубное пространство теплообменника Т-15а подают часть этиленовой фракции среднего давле-

ния с верха ректификационной колонны К-6, другую часть этилена среднего давления направляют в теплообменник Т-36.

Таблица 9.21

Состав и количество газа сверху ёмкости С-2

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Водород	539	2,90	269,5	24,3
2	Метан	7 903	42,53	494,0	44,6
3	Этилен + ацетилен	7 535	40,60	269,1	24,3
4	Этан	1 536	8,30	51,2	4,6
5	Пропилен + C_3H_4	961	5,20	22,9	2,0
6	Пропан	47	0,25	1,1	0,1
7	Углеводороды C_4	42	0,22	0,8	0,1
ИТОГО		18 563	100,0	108,6	100

Примечание. Плотность при рабочих условиях 484 кг/м^3 .

Жидкие углеводороды из сепаратора С-2 охлаждают в межтрубном пространстве теплообменника Т-16 и подают в нижнюю часть К-2. В трубное пространство Т-16 направляют часть МВФ из дефлегматора Т-18 колонны К-2 (рис. 9.11). После Т-16 МВФ объединяется с МВФ после теплообменника Т-36 и подают в теплообменник Т-11. Состав этого потока приведен в табл. 9.22.

Таблица 9.22

Состав и количество жидкости, отводимой с низа ёмкости С-2

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Водород	13	0,06	6,5	0,9
2	Метан	1 427	6,35	89,2	12,7
3	Этилен + ацетилен	7 936	35,30	283,4	40,5
4	Этан	2 623	11,67	81,4	12,5
5	Пропилен + C_3H_4	7 587	33,74	180,6	25,8
6	Пропан	498	2,21	11,3	1,6
7	Углеводороды C_4	2 148	9,55	38,3	5,5
8	Углеводороды C_5	216	0,96	2,9	0,41
9	Углеводороды C_6 (бензол)	36	0,16	0,6	0,09
ИТОГО		22 484	100,0	700,2	100,0

Примечание. Плотность при рабочих условиях 522 кг/м^3 .

Выделение метановодородной фракции (узел колонны К-2, рис. 9.11). Технологический режим: а) давление верха 3,7 МПа; б) давление куба 3,75 МПа; в) температура питания минус 50 °С; г) температура верха минус 68 °С; д) температура куба минус 18°С.

Пирогаз из теплообменника Т-15 подают на питание колонны К-2 (в среднюю часть). В нижнюю часть подают жидкие углеводороды из Т-16. Колонна К-2 является концентрационной частью ректификационного узла метановой колонны К-3/2. Это вертикальный аппарат, где установлено 11 односливных колпачковых тарелок. Газы сверху К-2 поступают в дефлегматор Т-17, охлаждаемый кипящим при давлении 0,005 МПа и средней температуре минус 99 °С циркулирующим этиленом, поступающим в него с 5-й тарелки колонны К-7 через сборник Е-20 и переохладитель этилена среднего давления Т-38. Газообразный этилен из сепаратора Т-17 через теплообменник Т-36 и буфер Е-22 поступает во всасывающую линию первой ступени компрессора М-2. Газожидкостную смесь из трубной части Т-17 подают в сепаратор Е-12, откуда жидкость самотеком стекает в К-2 в качестве флегмы, а газ направляют в дефлегматор Т-18, охлаждаемый обратными потоками метановодородной фракции и метановой отдувки. Жидкость из Т-18 самотеком стекает в колонну К-2 в качестве флегмы, а газ после Т-18 дросселируют с 3,7 до 0,6 МПа. При этом температура газа понижается за счет эффекта **Джоуля–Томпсона** до минус 120 °С.

Парожидкостную смесь после дросселирования подают в сепаратор Е-13, оттуда газ (МВФ) через дефлегматор Т-18, где он отдает свой холод прямому потоку, переохладитель Т-3, теплообменники Т-16, Т-36 и Т-11 подают на подогрев в печь П-162 и далее – на регенерацию осушителей, после чего сбрасывают в топливную сеть. МВФ имеет следующий состав, % масс.: **Н₂ – 5,6; СН₄ – 90,1; С₂Н₄ – 4,3**. При этом следует отметить, что этилен, входящий в состав МВФ, представляет собой прямые технологические потери товарного продукта.

Постоянство давления в топливной сети и перепада давления между верхом колонны К-11 и топливной сетью играет ведущую роль в поддержании оптимального режима ректификации в колонне К-11, что в конечном счёте определяет потери и степень извлечения этилена.

Снизу сепаратора Е-13 отводят поток метановой отдувки, имеющий состав, % масс.: **Н₂ – 0,2; СН₄ – 76,5; С₂Н₄ – 22; С₂Н₆ – 1,3**.

Кубовый продукт колонны К-2 подают насосом Н-4 через испаритель Т-19 в отпарную колонну К-3. Он имеет состав, приведенный в табл. 9.23.

Таблица 9.23

Состав и количество кубового продукта колонны К-2

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Водород	30	0,10	15,0	1,53
2	Метан	513	1,65	32,1	3,28
3	Этилен + ацетилен	14 945	47,89	533,8	54,60
4	Этан	4 152	13,36	138,4	14,16
5	Пропилен + C_3H_4	8 548	27,42	203,5	20,82
6	Пропан	545	1,75	12,4	1,27
7	Углеводороды C_4	2 190	7,02	39,0	3,99
8	Углеводороды C_5	216	0,69	3,0	0,31
9	Углеводороды C_6 (бензол)	36	0,12	0,4	0,04
ИТОГО		31 175	100,0	977,6	100,0

Отгонка углеводородов C_1 из фракции C_{2+} (узел колонны К-3)

Технологический режим

Давление верха, МПа..... 3,80
 Давление куба, МПа 3,85
 Температура питания, °С..... –12
 Температура верха, °С –12
 Температура в кубе, °С..... 14

Колонна К-3 является отпарной частью метановой колонны К-3/2, в ней установлено 19 колпачковых тарелок.

Тепло в колонну подводят с помощью подогревателя питания Т-19 и кипятильника Т-20, обогреваемых горячим пропиленом, подаваемым с линии нагнетания третьей ступени пропиленового турбокомпрессора М-3.

Пары с верха колонны К-3 направляют в нижнюю часть колонны К-2. Кубовая жидкость колонны К-3, содержащая углеводороды C_{2+} , самотеком поступает в колонну К-4. Ее состав приведен в табл. 9.24.

Таблица 9.24

Состав и количество кубового продукта колонны К-3

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Водород	30	0,10	15,0	1,53
2	Метан	513	1,65	32,1	3,28
3	Этилен + ацетилен	14 945	47,89	533,8	54,60
4	Этан	4 152	13,36	138,4	14,16
5	Пропилен + C_3H_4	8 548	27,42	203,5	20,82
6	Пропан	545	1,75	12,4	1,27
7	Углеводороды C_4	2 190	7,02	39,0	3,99
8	Углеводороды C_5	216	0,69	3,0	0,31
9	Углеводороды C_6 (бензол)	36	0,12	0,4	0,04
ИТОГО		31 175	100,0	977,6	100,0

Выделение этан-этиленовой фракции (узел колонны К-4, рис. 9.8).

Технологический режим

Давление верха, МПа 2,95

Давление куба, МПа..... 3,0

Температура верха, °С..... –5

Температура контрольной тарелки, °С..... 50

Температура в кубе, °С 76

Пары с верха колонны К-4 поступают в дефлегматор Т-22, охлаждаемый за счёт испарения пропилена при температуре минус 18 °С. Газожидкостную смесь из трубной части дефлегматора Т-22 подают в сборник Е-14, оттуда жидкость насосом Н-5 направляют в колонну в виде флегмы, а газообразную этан-этиленовую фракцию по балансу подают в реактор Р-1 на гидрирование ацетиленистых соединений через теплообменник Т-24 и паровой подогреватель Т-23.

Куб колонны К-4 обогревают при помощи парового кипятильника Т-21. Кубовую жидкость из К-4 (рис. 9.11) направляют на узел выделения ППФ в К-8 (рис. 9.12). Она имеет состав, приведенный в табл. 9.25.

Таблица 9.25

Состав и количество кубового продукта колонны К-4

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Этан	27	0,23	0,9	0,4
2	Пропилен + C ₃ H ₄	8 493	74,09	202,0	78,4
3	Пропан	545	4,74	12,4	4,8
4	Углеводороды C ₄	2 190	19,03	39,0	15,1
5	Углеводороды C ₅	216	1,88	3,0	1,2
6	Углеводороды C ₆ (бензол)	36	0,03	0,4	0,1
ИТОГО		11 507	100,0	977,6	100,0

Очистка ЭЭФ от ацетиленовых углеводородов (узел гидрирования ацетиленовых соединений).

Технологический режим

Температура на входе, °С 100

Температура на выходе, °С 190

Давление на входе, МПа 3,15

Давление на выходе, МПа 2,40

ЭЭФ (состав в табл. 9.26) из сборника Е-14 смешивают с МВФ после колонны К-2 или с водородом узла концентрирования водорода и подают в теплообменники Т-24₂ и Т-24₁, в которых смесь подогревают теплом обратного потока ЭЭФ из реактора гидрирования Р-1.

Таблица 9.26

Состав и количество ЭЭФ на гидрирование (в реакторе Р-1)

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Водород	27	0,15	13,5	2,0
2	Метан	241	1,24	15,1	2,1
3	Этилен + ацетилен	14 800	76,41	528,2	75,4
4	Этан	4 122	21,28	137,3	19,6
5	Пропилен	55	0,28	1,3	0,2
6	Ацетиленистые (без ацетилена)	124	0,64	4,8	0,7
ИТОГО		19 369	100,0	977,6	100,0

МВФ подают на гидрирование через подогреватель. Теплоносителем является горячий пропилен, взятый с линии нагнетания третьей ступени пропиленового компрессора М-3. После теплообменника Т-24 реакционную смесь подают в пароподогреватель Т-23, а затем в верхнюю часть реактора Р-1, который загружен катализатором «ПУ» (палладированный уголь) или «МА-15» (Pd на активной Al_2O_3 в осернённой форме). Гидрирование ацетиленовых соединений протекает в адиабатическом реакторе по реакциям:



Реакции (9.22) и (9.23) протекают с выделением тепла, которое не отводят из зоны реакции, что приводит к повышению температуры по фронту движения газа в реакторе.

Реакционную смесь после реактора Р-1 подают последовательно на фильтр Ф-2, теплообменники Т-24_{1,2}, водяной холодильник Т-25, пропиленовый холодильник Т-26, сепаратор Е-15, где отделяют из нее «зеленое масло» (тяжёлые углеводороды). Затем реакционную смесь подают на узел осушки ЭЭФ, включающий осушители Р-2_{1,2}, загруженные цеолитами. Охлаждение ЭЭФ в холодильнике Т-26 осуществляют пропиленом с температурой 6 °С. Осушку ЭЭФ ведут при температуре +15 °С и давлении 3,15 МПа. После осушителя Р-2 и фильтра Ф-3 газообразную ЭЭФ, содержащую 1,25 % масс. примесей метана (0,3 % масс.) и пропилена, последовательно направляют в пропиленовые холодильники Т-27, Т-28, а затем – в отдувочную колонну К-5.

«Зеленое масло» из сепаратора Е-15 периодически выводят в сепаратор Е-2 и далее – в цех пиролиза.

Отделение метана от ЭЭФ (узел колонны К-5, рис. 9.12).

Технологический режим

Давление верха, МПа	2,55
Давление куба, МПа	2,60
Температура питания, °С	–25
Температура верха, °С	–26
Температура флегмы, °С	–31
Температура куба, °С	–20

Пары с верха колонны К-5 подают в дефлегматор Т-29, охлаждаемый кипящим при температуре минус 37 °С циркулирующим пропиленом. Газожидкостную смесь из дефлегматора Т-29 подают в сборник флегмы Е-16, оттуда жидкость насосом Н-6 подают в колонну К-5 в виде флегмы, а газ, содержащий 86 % этилена, 11 % метана и 3 % этана, отдувают в сепаратор Е-4 во всасывающий трубопровод четвертой ступени пирогазового компрессора М-1, предварительно нагревая его в теплообменнике Т-11.

Кипятильник Т-30 обогревают конденсирующимся при среднем давлении (0,65 МПа) и температуре 6 °С пропиленом, поступающим с верха ресивера нагнетания второй ступени пропиленового турбокомпрессора М-3. Кубовую жидкость колонны К-5 (ЭЭФ), содержащую 74,5 % этилена, 25,2 % этана и 0,3 % пропилена, направляют в качестве флегмы в колонну К-6 (рис. 9.11).

Выделение этилена-концентрата (узел колонны К-6/7) осуществляют в двух ректификационных колоннах К-6 и К-7 с этиленовым компрессором М-2, работающим по принципу теплового насоса.

Этиленовую фракцию, содержащую 1,5 % примеси этана, с верха колонны К-6 направляют через теплообменники Т-36, Т-35, Т-38 в сепаратор Е-26 во всасывающую линию третьей ступени этиленового компрессора М-2. Этот поток является хладагентом в этиленовом холодильном цикле в виде этилена среднего давления. Часть этилена среднего давления с верха колонны К-6 с температурой минус 56 °С подают в теплообменник Т-15а.

Этановую фракцию с температурой минус 38 °С из куба колонны К-6 подают последовательно в теплообменники Т-13, Т-11, где нагревают теплом встречного потока пирогаза, и затем в сепаратор, где проводят отделение этановой фракции от метанола и масла. После сепаратора этановую фракцию направляют на пиролиз.

Сжатый до 2,2 МПа этилен после третьей ступени компрессора М-2 подают последовательно в акустический фильтр Е-27/28, водяной холодильник Т-37, маслоотделитель Е-21, теплообменник Т-38, пропиленовый холодильник Т-34, теплообменник Т-35 и, наконец, направляют под нижнюю тарелку колонны К-7 на питание и обогрев куба этой колонны. Дистиллят колонны К-7, имеющий температуру минус 28 °С, частично направляют на обогрев куба колонны К-6 с помощью кипятильника Т-32.

Охлаждение этилена в холодильнике Т-34 ведут пропиленом с температурой минус 37 °С.

Жидкий этилен с примесью масла из куба колонны К-7 перетекает на орошение колонны К-6 через переохладитель этилена высокого давления Т-36, где его охлаждают холодом потоков из аппарата Т-38 (метановая отдувка, этилен низкого давления) до температуры минус 44 °С.

Газообразный этилен с верха колонны К-7 разделяется на два потока:

- на теплоноситель в кипятильник Т-32 колонны К-6;
- на конденсацию в дефлегматор Т-33 колонны К-7.

Парожидкостную смесь из аппаратов Т-33 и Т-32, каждую по своему трубопроводу, подают в сборник Е-19. Охлаждение этилена в дефлегматоре Т-33 ведут пропиленом с температурой (–18) °С, поступающим в сепаратор Т-33 из ресивера пропиленового турбокомпрессора М-3. Жидкость из сборника Е-19 насосом Н-8 подают в колонну К-7 в виде флегмы.

Газообразный этилен с чистотой 99,9 % (остальное количество этан) с верха сборника Е-19 подают в теплообменник Т-38, где нагревают этиленом с линии нагнетания третьей ступени этиленового компрессора, направляют в виде целевого продукта в производство ацетальдегида.

Пятая тарелка, считая снизу, колонны К-7 является сборником жидкого циркулирующего этилена высокого давления, очищенного от масла. Отсюда жидкий этилен подают в сборник этилена среднего давления Е-20, а из него – в сепаратор этиленового холодильника Т-15. Образующийся при дросселировании газ из сборника Е-20 и сепаратора Т-15 вместе с газом с верха колонны К-6 проходит переохладитель этилена высокого давления Т-36, объединяется с этиленом из теплообменника Т-15а и через теплообменники Т-35, Т-38 и буферную емкость Е-26 поступает во всасывающую линию третьей ступени этиленового компрессора М-2. Жидкий этилен из Е-20 подогревают и испаряют в теплообменниках Т-38, Т-17, Т-36, после которых он поступает в буферную емкость Е-22 всасывающего трубопровода первой ступени компрессора М-2.

Циркуляция газообразного этилена в холодильном цикле и схеме теплового насоса обеспечивается с помощью узла этиленового компрессора. Эта машина является четырехрядным горизонтальным трехступенчатым компрессором марки 4М25-425/22 на оппозитной базе. В каждом ряду компрессора расположено по одной ступени, причем в двух рядах со стороны электродвигателя установлено по одному цилиндру третьей ступени.

Привод компрессора осуществляется от синхронного электродвигателя. Производительность компрессора 5000 нм³/ч по первой ступени.

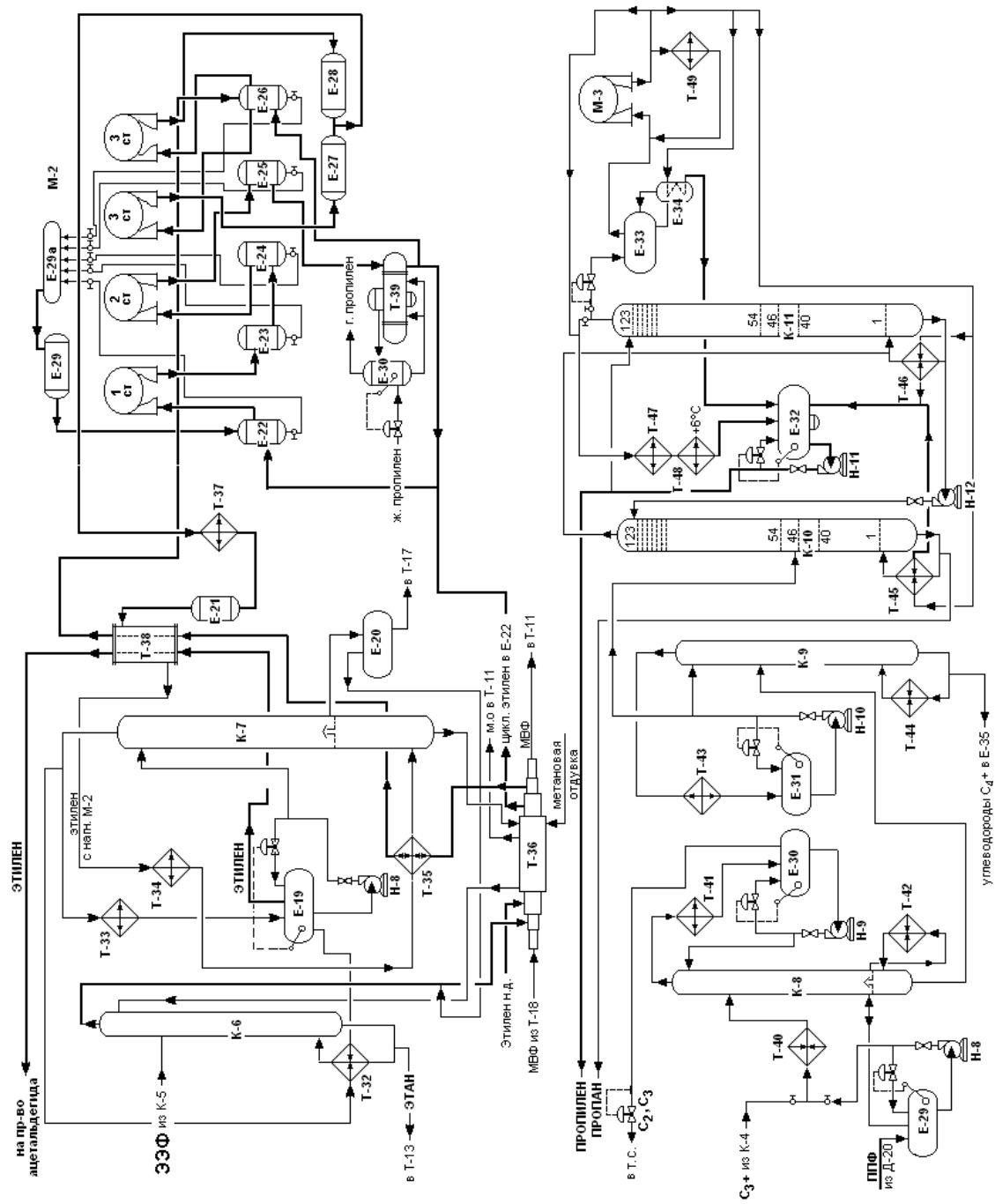


Рис. 9.12. Технологическая схема выделения ЭЭФ, пропилена и пропана

Циркулирующий этилен с давлением 0,005–0,04 МПа и температурой минус 40 °С поступает на всасывающий трубопровод первой ступени компрессора через буферную емкость всасывания Е-22. Сжатый до давления 0,236–0,30 МПа этилен проходит буферную ёмкость нагнетания первой ступени Е-23, буферную ёмкость второй ступени Е-24 и поступает на вторую ступень компрессора. После сжатия до давления 0,75–0,9 МПа газ подают через буферную емкость нагнетания второй ступени Е-25, пропиленовый холодильник Т-39 в буфер всасывания третьей ступени Е-26. Пропиленовый холодильник Т-39 охлаждают пропиленом с температурой минус 37 °С. Из буферной емкости Е-24 этилен поступает на всасывание двух цилиндров третьей ступени компрессора М-2, где его сжимают до давления 2,2 МПа. С нагнетания третьей ступени этилен подают в акустические фильтры Е-27/28, после чего направляют в водяной холодильник Т-37, отделитель Е-21, теплообменник Т-38, а затем – в аппараты узла выделения этилена-концентрата.

Пропиленовая холодильная установка предназначена для циркуляции газообразного пропилена в холодильном цикле и конденсации его с целью производства холода с параметрами: +6, –18 и –37 °С.

Пропиленовый турбокомпрессор М-3 является центробежным шестиколесным, трехсекционным компрессором марки К-105-61-1. Производительность компрессора по секциям следующая: первой – 5,9 кг/с; второй – 12,8 кг/с; третьей – 22,9 кг/с.

Пары пропилена из испарителей, потребляющих пропиленовый холод с температурой минус 37 °С, коллектора поступают в отделитель жидкости Е-290 и затем – на всасывание первой ступени компрессора М-299.

Выделение фракций углеводородов C_4 и C_{5+} (пироконденсат) и концентрирование пропилена (рис. 9.13).

Отделение углеводородов C_2 (узел колонны К-8). Технологический режим: а) давление верха 2,5 МПа; б) давление куба 2,55 МПа; в) температура питания 40 °С; г) температура верха 51 °С; д) температура куба, 63 °С.

Кубовый продукт К-4, состав которого приведен в табл. 9.27, подают в водяной холодильник, где охлаждают от 70 до 40 °С, и далее – в колонну К-8.

Таблица 9.27

Состав и количество кубового продукта питания колонны К-8

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Этан	27	0,23	0,9	0,4
2	Пропилен + C ₃ H ₄	8 493	74,09	202,0	78,4
3	Пропан	545	4,74	12,4	4,8
4	Углеводороды C ₄	2 190	19,03	39,0	15,1
5	Углеводороды C ₅	216	1,88	3,0	1,2
6	Углеводороды C ₆ (бензол)	36	0,03	0,4	0,1
ИТОГО		11 507	100,0	977,6	100,0

Результаты разделения смеси в колонне К-8 представлены в табл. 9.28.

Таблица 9.28

Материальный баланс колонны К-8

№ п/п	Наименование	Верх колонны		Куб колонны	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Этан	27	23,1	-	-
2	Пропилен	90	76,9	8 403	73,78
3	Пропан	-	-	545	4,78
4	Углеводороды C ₄	-	-	2 190	19,23
5	Углеводороды C ₅	-	-	216	1,90
6	Углеводороды C ₆	-	-	36	0,31
ИТОГО		117	100,0	11 390	100,0

В колонне К-8 установлено 39 колпачковых тарелок. Питание подают на 26-ю, 28-ю или 32-ю тарелки в зависимости от его состава. Предусмотрена совместная переработка ППФ пиролиза и ППФ ОНПЗ, подаваемой через сборник Е-32 и подогреватель. Пары с верха колонны К-8 поступают в водяной дефлегматор Т-41. Газожидкостная смесь стекает в сепаратор Е-30, откуда жидкость насосом Н-9 подают на верхнюю тарелку колонны К-8 в виде флегмы, а легкие углеводороды отдувают на всасывание четвертой ступени М-1 через сепаратор Е-5. Обогрев куба колонны осуществляют подачей пара 0,5 МПа в кипятильник Т-42. Кубовую жидкость колонны при температуре 63 °С и давлении 2,5 МПа дросселируют и подают в колонну К-9.

Выделение ППФ из фракции C₃₊ (узел колонны К-9).

Технологический режим

Давление верха, МПа	1,80
Давление куба, МПа	1,85
Температура питания, °С	66
Температура верха, °С	41
Температура куба, °С	92

В колонне К-9 установлена 41 двухсливная тарелка. Питание подают на 14-ю или 24-ю тарелку в зависимости от его состава. Дистиллят колонны К-9 охлаждают в водяном конденсаторе Т-43. Из сборника Е-31 часть конденсата подают в колонну насосом Н-10 на орошение, а балансовый избыток ППФ отправляют в колонну К-10 на разделение. Температурный режим в кубе колонны К-9 регулируют циркуляцией части кубовой жидкости через кипятильник Т-44, в который подают пар 0,5 МПа. Избыток кубовой жидкости из колонны К-9 направляют в сборник Е-35 и далее – в колонну К-13 на утилизацию углеводородов C₃. Материальный баланс колонны К-9 представлен в табл. 9.29.

Таблица 9.29

№ п/п	Наименование	Верх колонны		Куб колонны	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Пропилен	6 111	93,80	92	3,64
2	Пропан	388	5,96	18	0,71
3	Углеводороды C ₄	16	0,24	2 167	85,69
4	Углеводороды C ₅	-	-	216	8,54
5	Углеводороды C ₆	-	-	36	1,42
ИТОГО		6 515	100,0	2 529	100,0

Очистка пропан-пропиленовой фракции и концентрирование пропилена (узел колонны К-11/10).

Технологический режим

Колонна К-11:

давление верха, МПа	1,50
давление куба, МПа	1,52
температура питания, °С	40
температура верха, °С	35
температура куба, °С	39
флегмовое число	12

Колонна К-10:

давление верха, МПа	1,52
давление куба, МПа	1,62
температура питания, °С	45
температура верха, °С	40
температура куба, °С	48

Колонна К-10/11 разрезная и включает колонну К-11 (концентрационная часть), работающую под давлением 1,5 МПа с температурой верха 35 °С, и колонну К-10 (исчерпывающая часть), работающую под давлением 1,52 МПа с температурой верха 38 °С. Каждая из частей разрезной колонны имеет по 123 ситчатые тарелки с расстоянием между ними 400 мм. В табл. 9.30 приведен материальный баланс колонны К-10/11.

Таблица 9.30

Баланс узла колонны К-10/11

№ п/п	Наименование	Верх колонны К-11		Куб колонны К-10	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Пропилен	5 987	99,78	124	24,08
2	Пропан	13	0,22	375	72,82
3	Углеводороды C ₄	-	-	15	3,10
	ИТОГО	6 000	100,0	515	100,0

Узел колонны К-10/11 работает следующим образом. ППФ насосом Н-10 из сборника Е-31 подают на питание в колонну К-10. Пары с верха колонны К-10 поступают в куб колонны К-11. Кубовый продукт колонны К-11 насосом Н-11 возвращают на верхнюю тарелку колонны К-10 в виде флегмы. Куб колонны К-10 обогревают с помощью кипятильника Т-45, в который подают водяной пар с давлением 0,5 МПа. Кубовый продукт колонны К-10 (пропановая фракция с алленами) отводят на склад. Пары пропилена с верха колонны К-11 поступают в конденсатор-холодильник Т-47, где охлаждаются водой, и в пропиленовый переохладитель флегмы Т-48. Конденсат сливают в сборник Е-32, оттуда насосом Н-11 направляют на верх колонны К-11 в виде флегмы, а балансный избыток – *товарный пропилен* – откачивают на склад.

Предусмотрена схема разделения ППФ с применением теплового насоса – турбоагрегата М-3а. Пары пропилена сверху колонны К-11 направляют через сепаратор Е-33 на всасывание турбоагрегата М-3а, в котором сжимают в одну ступень до давления 0,7 МПа и направляют на конденсацию двумя потоками: первый – в кипятильник Т-45; второй – в дефлегматор Т-47. Конденсат поступает в сборник Е-32.

Фракционирование межступенчатого конденсата (узел колонны К-12, рис. 9.13).

Технологический режим

Давление верха, МПа	2,15
Давление куба, МПа	2,20
Температура питания, °С	35
Температура верха, °С	31
Температура куба, °С	100
Температура флегмы, °С	29
Флегмовое число	1,0

Углеводородный конденсат, имеющий состав (табл. 9.31), выделившийся после охлаждения пирогаза в концевых холодильниках Т-7 и Т-8, под давлением 4 МПа, отделяют от пирогаза в сепараторе Е-5 и подают в колонну К-12.

Таблица 9.31

Состав и количество конденсата (сырья) колонны К-12

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Метан	303	3,28	18,9	8,3
2	Этилен	1 540	16,67	55,0	24,0
3	Этан	585	6,33	19,5	8,5
4	Пропилен + C ₃ H ₄	3 120	33,77	74,1	32,3
5	Пропан	242	2,62	5,5	2,4
6	Углеводороды C ₄	2 147	23,24	38,3	16,7
7	Углеводороды C ₅	1 152	12,47	16,0	7,0
8	Углеводороды C ₆ (бензол)	141	1,53	1,8	0,76
9	Углеводороды C ₇ (толуол)	10	0,09	0,1	0,04
ИТОГО		9 240	100,0	229,2	100,0

Углеводородный конденсат из сепараторов Е-5 и Е-6 со средней температурой 22 °С подают в подогреватель Т-12а, где нагревают паром 0,5 МПа до температуры 35 °С, и направляют в колонну предварительного фракционирования К-12 для отдувки легких углеводородов. В колонне установлено 49 двусливных колпачковых тарелок с расстоянием между ними 400 мм. Эффективность разделения в колонне К-12 представлена в табл. 9.32.

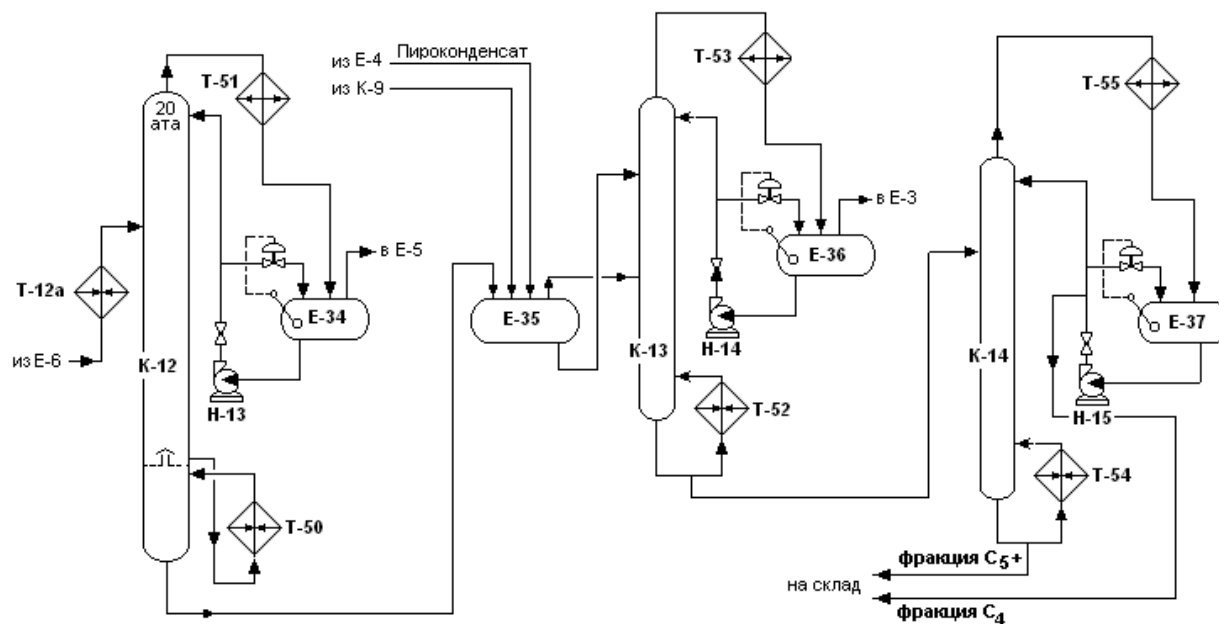


Рис. 9.13. Технологическая схема выделения фракций C_4 и C_5

Таблица 9.32

Материальный баланс колонны K-12

№ п/п	Наименование	Верх колонны		Куб колонны	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Метан	303	5,96	-	-
2	Этилен	1 540	30,30	-	-
3	Этан	585	11,51	-	-
4	Пропилен	2 470	48,59	650	15,64
5	Пропан	185	3,64	57	1,37
6	Углеводороды C_4	-	-	2 147	51,65
7	Углеводороды C_5	-	-	1 152	27,71
8	Углеводороды C_6	-	-	141	3,39
9	Углеводороды C_7	-	-	10	0,24
ИТОГО		5 083	100,0	4 157	100,0

Пары с верха K-12 подают в дефлегматор T-51, охлаждаемый жидким пропиленом с температурой $+6\text{ }^{\circ}\text{C}$, конденсат сливают в сборник E-34, оттуда его насосом H-13 подают на орошение. Дистиллят в газовой фазе из сборника E-34 направляют в сепаратор E-4 четвертой ступени компрессора M-1.

Подвод тепла в колонну ведут с помощью кипятильника T-50, в котором циркулирует часть кубового продукта колонны, нагреваемая паром 0,5 МПа.

Балансовый избыток кубового продукта колонны подают в сборник E-35.

Выделение фракции C_{4+} (узел колонны К-13).

Технологический режим

Давление верха, МПа	1,10
Давление куба, МПа	1,15
Температура питания, °С.....	50
Температура верха, °С.....	37
Температура куба, °С.....	87
Температура флегмы, °С	23
Флегмовое число.....	2,5

Сборник Е-35 служит для усреднения питания колонны К-13. В него поступают:

- а) кубовая жидкость из колонны К-12;
- б) кубовая жидкость из колонны К-9;
- в) углеводородный конденсат из сепаратора третьей ступени пирогазового компрессора Е-4.

Компонентный состав усредненного конденсата приведен в табл. 9.33.

Таблица 9.33

Состав и количество усреднённого конденсата, собираемого в Е-35

№ п/п	Наименование	кг/ч	% масс.	кмоль/ч	% мол.
1	Метан	58	0,46	3,5	1,5
2	Этилен	508	4,02	11	4,8
3	Этан	138	1,09	4,6	2,0
4	Пропилен + C_3H_4	1 985	15,71	47,1	20,7
5	Пропан	141	1,12	3,2	1,4
6	Углеводороды C_4	5 956	47,13	106,4	46,7
7	Углеводороды C_5	2 978	23,56	41,4	18,1
8	Углеводороды C_6 (бензол)	723	5,72	9,2	4,1
9	Углеводороды C_7 (толуол)	151	1,19	1,6	0,7
ИТОГО		12 636	100,0	228,0	100,0

Жидкость из сборника Е-35 подают на питание в колонну К-13. В колонне установлено 30 односливных колпачковых тарелок с расстоянием между ними 500 мм. Результаты разделения в К-13 представлены в табл. 9.34.

Таблица 9.34

Материальный баланс колонны К-13

№ п/п	Наименование	Верх колонны		Куб колонны	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Метан	58	5,96	-	-
2	Этилен	308	30,30	-	-
3	Этан	138	11,51	-	-
4	Пропилен	1 972	48,59	13	0,14
5	Пропан	141	3,64	-	-
6	Углеводороды C ₄	487	-	5 469	58,6
7	Углеводороды C ₅	-	-	2 978	31,9
8	Углеводороды C ₆	-	-	723	7,76
9	Углеводороды C ₇	-	-	151	1,6
ИТОГО		3 102	100,0	9 334	100,0

Пары с верха колонны поступают в дефлегматор Т-53, охлаждаемый пропиленом +6 °С, во флегмовый сборник Е-36 и насос Н-14. Отдувка из ресивера Е-36 по давлению в колонне подается в сепаратор Е-3 третьей ступени М-1. Кипятильник Т-52 обогревается паром с давлением 0,5 МПа. Кубовый продукт колонны (фракция углеводородов C₄) отводят на разделение в колонну К-14.

Выделение углеводородов фракции C₄ (узел колонны К-14)

Технологический режим

Давление верха, МПа.....	0,42
Давление куба, МПа	0,45
Температура питания, °С	87
Температура верха, °С	38
Температура куба, °С.....	98
Температура флегмы, °С	37
Флегмовое число	1

В колонне установлена 41 колпачковая тарелка с расстоянием между тарелками 500 мм. Обвязка колонны включает водяной дефлегматор Т-55, сборник флегмы Е-37, насос Н-15 и кипятильники Т-54. Дистиллят колонны, конденсируясь в Т-55, стекает в сборник Е-37, оттуда часть конденсата возвращают в колонну на орошение, а балансовый избыток откачивают на склад насосом Н-15. Результаты процесса разделения в колонне К-14 приведены в табл. 9.35.

Таблица 9.35

Материальный баланс колонны К-14

№ п/п	Наименование	Верх колонны		Куб колонны	
		кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.
1	Пропилен	13	0,24	-	-
2	Углеводороды C ₄	5 458	99,50	11	0,29
3	Углеводороды C ₅	14	0,26	2 964	77,00
4	Углеводороды C ₆	-	-	723	18,78
5	Углеводороды C ₇	-	-	151	3,93
ИТОГО		5 485	100,0	3 849	100,0

В кипяильники Т-54 подают пар с давлением 0,5 МПа.

Кубовый продукт колонны (фракцию углеводородов C₅₊) охлаждают оборотной водой и направляют на склад.

9.7.5. Особенности и недостатки

Особенности:

- гидрирование ацетиленовых примесей только в ЭЭФ;
- низкая температура кипения (*конденсации*) компонентов разделяемой смеси;
- способность составляющих смеси к образованию твёрдых соединений с водой при повышенном давлении (*кристаллогидраты*);
- образование твёрдых полимеров при повышенной температуре;
- жёсткая пусковая схема в связи с отсутствием специально оборудованных емкостей для хранения жидкого этилена.

Недостатки:

- необходимость использования некондиционной метановодородной фракции (МВФ) для регенерации цеолитов в пусковой период;
- отсутствие возможности оперативного удаления кокса из труб печи подогрева МВФ;
- неудовлетворительная утилизация жидких и газообразных отходов.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте основные физико-химические свойства низших олефинов, в частности этилена и пропилена.
2. Расскажите о пиролизе углеводородов. Назначение процесса. Механизм и кинетика.
3. Влияние температуры, времени контакта и давления на пиролиз.

4. Влияние материала реактора, ингибитора коксообразования, состава сырья.
5. Качество и направление использования продуктов пиролиза.
6. Структурная схема производства олефинов пиролизом бензиновых фракций. Описание производственного процесса.
7. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии пиролиза бензина.
8. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии отмывки кокса и выделения смолы.
9. Описание технологической схемы с характеристикой основных норм технологического режима стадии охлаждения и конденсации пирогаза.
10. Описание технологической схемы с характеристикой норм технологического режима стадии отделения и обезвреживания технологической воды.
11. Расскажите об особенностях процесса.
12. Расскажите о недостатках процесса.
13. Дайте краткое описание технологии разделения пирогаза. Назовите особенности процесса.
14. Расскажите схему «накопления» холода стадии выделения и концентрирования этилена.
15. Изобразите структурную схему производства и дайте краткое описание процесса газоразделения. Назовите недостатки процесса.
16. Дайте описание технологической схемы и технологического режима стадии компримирования.
17. Дайте описание технологической схемы и технологического режима стадии компримирования.
18. Дайте описание принципиальной технологической схемы и технологического режима стадии очистки, осушки и охлаждения пирогаза.
19. Дайте описание принципиальной технологической схемы и технологического режима стадии деметанизации.
20. Дайте описание принципиальной технологической схемы и технологического режима стадии выделения и гидрирования ЭЭФ.
21. Дайте описание принципиальной технологической схемы и технологического режима стадии концентрирования этилена.
22. Дайте описание принципиальной технологической схемы и технологического режима стадии выделения и концентрирования ППФ.
23. Опишите принципиальную технологическую схему и технологический режим стадии фракционирования пироконденсата и выделения фракции C_4 .

Список рекомендуемой литературы

1. *Гориславец, С.П.* Пиролиз углеводородного сырья / С.П. Гориславец, Д.Н. Тменов, В.И. Майоров. Киев: Наук. думка, 1977.
2. *Юкельсон, И.И.* Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. М.: Химия, 1968.
3. *Клименко, А.П.* Получение этилена из нефти и газа / А.П. Клименко. М.: Гос. НТИ нефтяной и горно-топливной литературы, 1962.
4. *Клименко, А.П.* Сжиженные углеводородные газы / А.П. Клименко. М.: Недра, 1974.
5. *Гельперин, И.И.* Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения / И.И. Гельперин, Г.М. Зеликсон, Л.Л. Рапопорт. М.: ГосНТИ химической лит-ры, 1963.
6. *Потехин, В.М.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов / В.М. Потехин, В.В. Потехин. СПб: ХИМИЗДАТ, 2005.
7. Технология переработки нефти и газа: курс лекций / И.В. Мозговой, Г.М. Давидан, Л.Н. Олейник, А.Г. Нелин. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006.

ТЕМА 10

ПРОИЗВОДСТВО ИЗОБУТИЛЕНА

10.1. Описание технологического процесса

Основным сырьем для получения изобутилена является *изобутан* – газ, имеющий химическую формулу $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$.

Основные физические свойства изобутана

Температура кипения при атм. давлении, °C минус 11,7

Температура критическая, °C 289,41

Давление критическое, МПа 4,77

Теплота парообразования, кДж/кг 290

Плотность, кг/м³ 580

Удельная теплоёмкость при 20 °C, Дж/(кг·К) 1,63

Изобутилен (2-метилпропен) – газ с химической формулой $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$. В табл. 10.1 представлены некоторые его свойства.

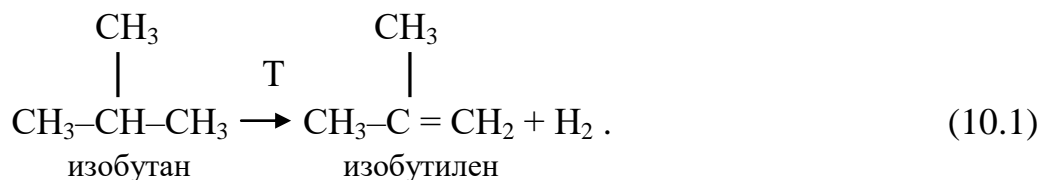
Таблица 10.1

Физико-химические константы изобутилена

№ п/п	Наименование	Размерность	Величина	Примечание
1	Молекулярная масса	у. е.	56,105	
2	Плотность жидкости	кг/м ³	626,6	при 6 °C
3	Температура кипения	°C	–7,01	
4	Температура плавления	°C	–140,7	
5	Теплоемкость жидкости	Дж/(кг·К)	2,26	при 0 °C
6	Теплоемкость паров	Дж/(кг·К)	1,59	при 25 °C
7	Теплота испарения	Дж/кг	360	при 20 °C
8	Упругость паров	МПа	0,26	при 20 °C
9	Теплота образования	Дж/моль	108,15(газ)	при 25 °C
10	Пределы взрываемости	% объемный	1,7–9,0	
11	ПДК в помещении	мг/м ³	100	
12	Теплота плавления	Дж/кг	105,6	при 0 °C
13	Растворимость воды	% масс.	0,0039	при 20 °C
14	Растворимость в воде	мл/100 г	15,0	при 17 °C и 1,016 МПа

Дегидрирование изобутана осуществляют в кипящем слое катализатора марки ИМ-2201М. Примерный состав сырья, % масс.: изобутан 92,5; н-бутан 3,5; бутилены 3,0; $\sum C_3$ 0,6; C_5 и выше 0,4.

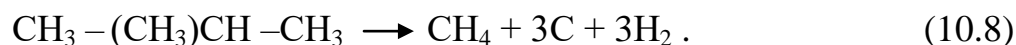
Основная реакция процесса дегидрирования изобутана в изобутилен:



Параллельно с основной протекает побочная реакция:



Процесс дегидрирования происходит при 530–580 °С с протеканием следующих реакций:



Как видно, в процессе дегидрирования кроме изобутилена образуется ряд других соединений (*пропилен, этилен, кокс, пропан, метан, водород*). Состав реакционной смеси (контактный газ) приведен в табл. 10.2.

Контактный газ на выходе из "кипящего" слоя проходит закалочный аппарат, в котором резко снижается температура газов за счет перегрева паров изобутана. *Осуществляется это для прерывания реакций дегидрирования.* После закалки контактный газ направляют через циклоны, где улавливают основную часть уносимого катализатора, в трубное пространство котла-утилизатора Т-4 и далее – в скруббер К-1 для охлаждения и доочистки (отмывки).

Таблица 10.2

Состав контактного газа

№ п/п	Наименование	% масс.
1	Углекислота, CO ₂	0,96
2	Азот	1,33
3	Водород	1,23
4	Оксид углерода, CO	0,35
5	Метан	1,28
6	Этилен	0,20
7	Этан	0,34
8	Пропилен	2,60
9	Пропан	2,50
10	Изобутан	43,59
11	<i>n</i> -Бутан	0,82
12	Дивинил	0,01
13	<i>и</i> -Бутилен	36,80
14	<i>n</i> -Бутилены	0,79
15	C ₅ и выше	1,90
16	Углерод в CO ₂	1,30
17	Кокс выжигаемый	3,00
12	Потери	1,00
ИТОГО		100,0

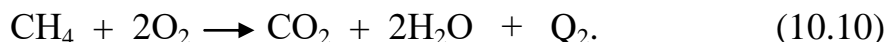
Процесс дегидрирования происходит с поглощением тепла, которое поступает в зону реакции с регенерированным катализатором. На поверхности катализатора постепенно откладываются углистые вещества, закрывая доступ углеводородов к активным центрам, в результате чего снижается активность катализатора. Для восстановления активности катализатор выводят из реактора в регенератор через зону продувки его азотом для десорбции углеводородов. В регенераторе углистые вещества выжигают кислородом воздуха, который продувается через псевдоожиженный слой. Тепла, выделяющегося при этом, не хватает для нагрева катализатора до требуемой температуры (~ 600 °С). Поэтому в регенератор через форсунки подают топливный газ, при сгорании которого выделяется необходимое дополнительное тепло.

Регенерацию катализатора проводят при температуре 650 °С и давлении 0,03 МПа. Химизм регенерации можно представить следующими реакциями:

– выжиг кокса с поверхности катализатора с образованием углекислого газа:



– сгорание топливного газа:



Кипящий слой в регенераторе условно разделён на две зоны:

- верхнюю – зону горения и нагрева катализатора;
- нижнюю – зону восстановления хрома в катализаторе.

В регенерированном алюмохромовом катализаторе содержится меньшее количество Cr(III) за счёт увеличенного количества Cr(VI). Активность такого катализатора понижена. Для повышения активности катализатора его восстанавливают при высокой температуре. При этом количество Cr(VI) снижается.

Регенерированный катализатор проходит восстановительный стакан, в котором восстанавливается шестивалентный хром (CrO₃) до трехвалентного (Cr₂O₃) за счет подачи в восстановительный стакан топливного газа.

Восстановление описывается следующей реакцией:



Этим достигается снижение расхода *i*-C₄H₁₀ на связывание кислорода, повышение активности и избирательности катализатора и уменьшение коксообразования на поверхности катализатора. Наряду с восстановлением катализатора в восстановительном стакане регенератора за счет подачи N₂ происходит удаление полученной при регенерации влаги, продуктов регенерации и восстановления (H₂O, CO₂, CO), отрицательно влияющих на активность катализатора.

Продукты дегидрирования в газообразном состоянии направляют с верха реактора на охлаждение и отмывку от катализаторной пыли, освобождение от механически унесённой воды и затем подают с давлением 0,4–0,5 МПа на компримирование и фракционирование. В результате выделяется изобутан-изобутиленовая фракция, которая является сырьём для получения метилтретбутилового эфира (МТБЭ). Изобутилен избирательно используют в процессе этерификации, а непревращенный изобутан возвращают на дегидрирование.

10.2. Состав производства

Д-2-2а – дегидрирование изобутана;

Д-3 – компримирование контактного газа и выделение изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ);

Д-4 – выделение бутиленов экстрактивной дистилляцией.

Стадии производства представлены структурной схемой (рис. 10.1).

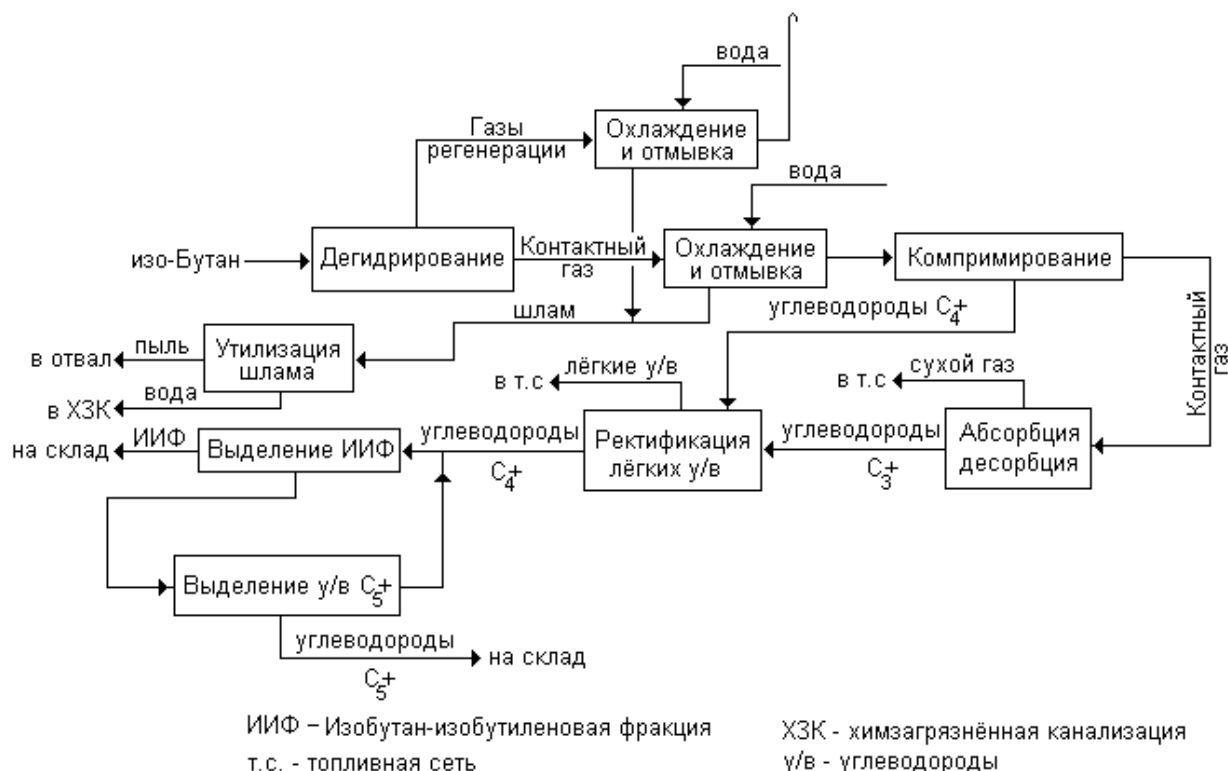


Рис. 10.1. Структурная схема производства изобутилена

10.3. Описание производственного процесса

Сырьё подают со склада в жидком виде, испаряют и подогревают перед подачей в реакционную зону. Продукты реакции в газообразном виде (контактный газ) с высокой температурой направляют на охлаждение и отмывку от катализаторной пыли. Охлаждённый газ отправляют на компримирование, где отделяют сконденсировавшиеся углеводороды и направляют на ректификацию. Сжатый газ передаётся на стадию абсорбции – десорбции, где отделяется сухой газ, который отводят в топливную сеть, а углеводороды C_4 с примесью C_3 фракционируют на стадии ректификации. Выделенную изобутан-изобутиленовую фракцию отправляют на склад как целевой продукт.

На стадиях дегидрирования, компримирования и разделения образуются побочная продукция и производственные отходы. Газообразные отходы

направляют в топливную сеть завода, катализаторный шлам утилизируют с выделением твёрдых отходов, которые вывозят в отвал. Очищенную воду направляют в централизованную канализационную сеть. Газы регенерации после охлаждения и очистки сбрасывают в атмосферу.

10.4. Описание технологической схемы

10.4.1. Дегидрирование (рис. 10.2)

Технологический режим

Реакционный узел

Давление в сепараторе Е-11, МПа	0,77
Давление в реакторе, МПа.....	0,7
Температура в сепараторе, °С.....	50
Температура <i>изобутана</i> перед реактором, °С.....	85
Температура <i>изобутана</i> после перегрева, °С.....	180
Температура <i>изобутана</i> после печи П-3, °С	560

Охлаждение контактного газа

Температура контактного газа после КУ-4, °С.....	230
Температура <i>изобутана</i> после колонны К-1, °С	45
Давление в сепараторе Е-3, МПа	0,18

Блок регенерации

Давление в регенераторе, МПа	0,5
Температура регенерации, °С.....	650
Температура газов регенерации после КУ-1, °С	230
Температура газов регенерации после колонны К-26, °С	45

Изобутан в жидком виде поступает с НПЗ по трубопроводу или в железнодорожных цистернах в цех-склад Д-1-20 в шаровые резервуары. Центробежным насосом *i*-бутан перекачивают в сепаратор Е-11 цеха дегидрирования, от туда направляется в нижнюю часть испарителей Т-6. Испарение *i*-бутана происходит за счет тепла горячей воды, подаваемой в межтрубное пространство испарителя Т-6. Пары *i*-бутана после испарителя Т-6 возвращают в сепаратор Е-11, затем направляют в подогреватель Т-8, где нагревают горячей водой и подают в перегреватель реакторного блока РБ-1 или РБ-2. Пары *i*-бутана подают в закалочные змеевики реактора Р-1, где нагревают до температуры 180 °С,

а затем направляют в трубчатую печь П-3, где перегревают до температуры 560 °С за счет тепла сгорания топливного газа. Перегретые пары *i*-бутана поступают в «бутановый» маточник, откуда их подают непосредственно в "кипящий" слой пылевидного катализатора *ИМ-2201*.

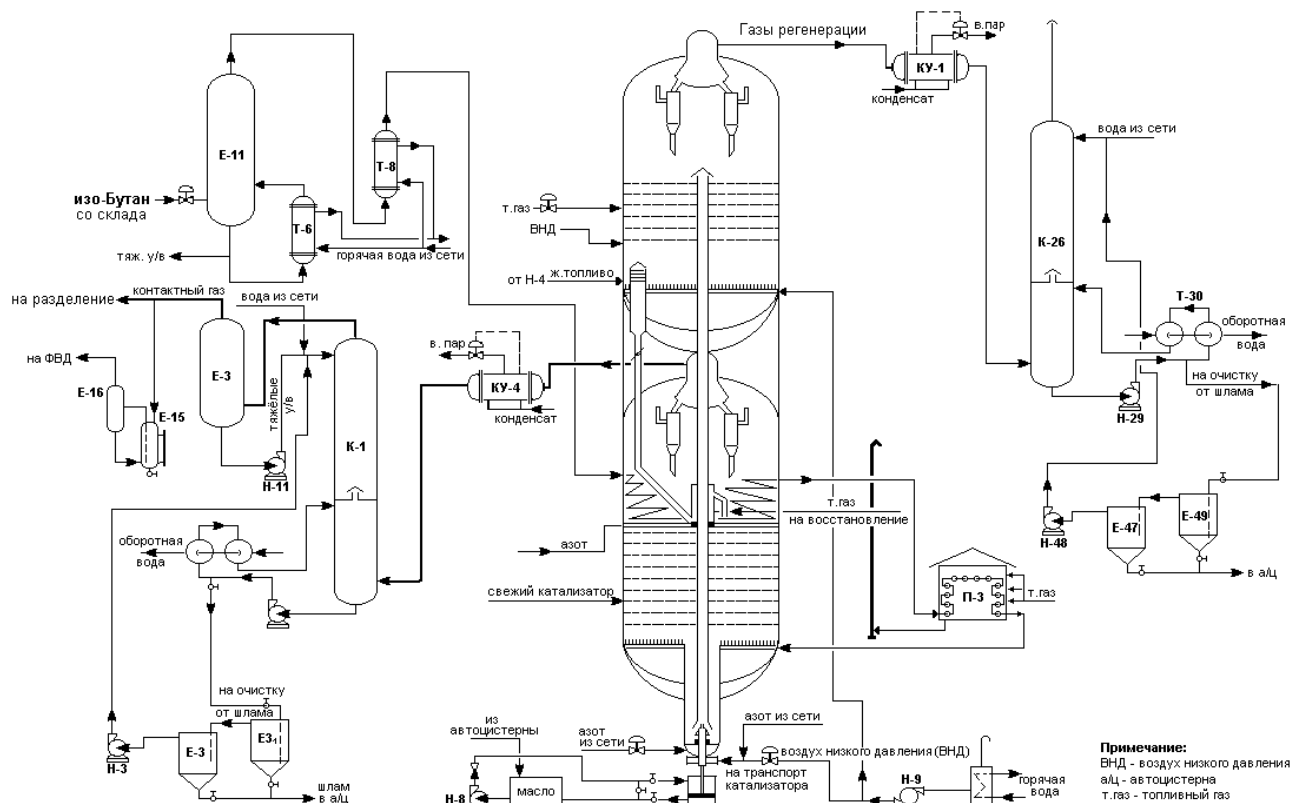


Рис. 10.2. Технологическая схема дегидрирования изобутана

После закалки контактный газ через циклоны, где улавливают основную часть уносимого катализатора, направляют на выход из реактора в трубное пространство котла-утилизатора Т-4. В котле-утилизаторе Т-4 за счет тепла контактного газа испаряется конденсат и вырабатывается вторичный пар с давлением 0,6 МПа, который направляют в сеть. Контактный газ подают в скруббер К-1 для охлаждения и доочистки (отмывки).

Отмывку в скруббере К-1 осуществляют в двух секциях:

- нижней, где циркулирует вода;
- верхней, где циркулируют тяжёлые углеводороды.

Из нижнего контура непрерывно отводят часть шлама на утилизацию. Подпитку водой осуществляют по уровню в кубе К-1. Контролируют содержание твёрдых частиц в циркулирующей воде. Воду, отделяемую от контактного газа, откачивают из ресивера Е-3 насосом Н-11 в скруббер К-1. В скруббер К-1 предусмотрена подача отстоявшейся воды после компрессоров цеха Д-3.

Отмытый от катализаторной пыли и охлажденный до температуры 45 °С контактный газ через сепаратор Е-3 направляют на компримирование и разделение в цех Д-3.

Предусмотрен периодический выжиг кокса в реакторе Р-1, при этом прекращают подачу паров *i*-бутана в реактор, который продувают инертным газом, после чего в него подается воздух.

Отработанный катализатор с низа реактора подают в стриппинг-стакан, где ведут отдувку углеводородов с поверхности катализатора инертным газом.

Через регулирующий клапан К-23 катализатор отводят по транспортной линии с помощью воздуха в регенератор для выжига кокса.

Воздух, необходимый для выжига кокса, подают в регенератор снизу через распределительную решетку воздухоподогревателем Н-9.

Для поддержания в регенераторе необходимой температуры в зону регенерации через форсунки, расположенные под первой секционирующей решеткой, между 4-й и 5-й секционирующими решетками, подают топливный газ. Подогрев регенератора в период пуска осуществляется жидким топливом, которое подают насосом Н-4 из емкости Е-21.

Условно регенератор делится на три зоны:

- зону регенерации, где происходит выгорание кокса и нагрев катализатора, частичное окисление катализатора (с Me_2O_3 до MeO_3);
- зону отстоя, где проводят отделение катализаторной пыли в циклонах;
- сыпной стакан Р-2, в котором имеется два маточника, в которые направляют регенерированный и частично окисленный катализатор.

В верхний маточник подают воздух или ингаз для перемешивания катализатора, в нижний – ингаз для отдувки воздуха с поверхности катализатора. Из стакана Р-2 катализатор по переточному стояку, на котором установлена заслонка, направляют в восстановительный (распределительный) стакан реактора, оттуда через распределительное устройство сыпают на верхнюю секционирующую решетку. Восстановительный стакан имеет маточник, в который подают топливный газ на восстановление катализатора.

Дымовые газы из регенератора через трехступенчатые циклоны подают в котел-утилизатор Т-1, где охлаждают и направляют в нижнюю часть скруббера К-26 для дальнейшего охлаждения и очистки от катализаторной пыли циркуляционным орошением в нижней секции. Циркулирующую воду охлаждают в водяном холодильнике Т-30. Из схемы непрерывно отводят на утилизацию шлам.

10.4.2. Фракционирование контактного газа

Технологический режим

Узел компримирования и охлаждения контактного газа (рис. 10.3)

Давление на всасывании 1-й ступени, МПа.....	0,042
Давление нагнетания 1-й ступени, МПа.....	0,250
Давление нагнетания 2-й ступени, МПа.....	0,61
Давление нагнетания 3-й ступени, МПа.....	1,33
Температура газа после конденсатора Т-14, °С.....	45
Температура газа после конденсатора Т-17, °С.....	12

Узел абсорбции-десорбции

Давление верха абсорбера К-18, МПа	1,33
Давление верха десорбера К-20, МПа	0,6
Температура абсорбента Т-28, °С.....	10
Температура в кубе десорбера К-20, °С.....	170

Узел компримирования. Контактный газ из цеха Д-2 дегидрирования *i*-бутана с температурой 45 °С и давлением не более 0,0318 МПа поступает в буферную емкость Е-01 для отделения от влаги. Из буферной емкости Е-01 газ подают по наружному коллектору во всасывающие трубопроводы турбокомпрессоров типа "Виола". В случае завышения давления во всасывающем коллекторе газ сбрасывается на факел через гидрозатвор Е-2 и сепаратор Е-2а. Из коллектора контактный газ поступает на первую ступень турбокомпрессоров с температурой 45 °С и давлением 0,03 МПа.

После первой ступени сжатия контактный газ с давлением 0,15 МПа и температурой 90 °С подают в промежуточный водяной холодильник Н-07, где охлаждают до температуры 70 °С, а затем во влагоотделитель Н-08. После отделения сконденсированной влаги газ направляют на всасывание второго колеса второй ступени сжатия, затем на третье рабочее колесо, где сжимают до давления 0,51 МПа, после чего газ с температурой 90 °С подают во второй промежуточный холодильник Н-09, где охлаждают до 70 °С. Далее через сепаратор Е-10 газ поступает на всасывание третьей ступени. После третьей ступени сжатия, газ подают в коллектор нагнетания турбокомпрессоров с давлением 1,25 МПа.

При работе турбокомпрессора без загрузки контактный газ после пятого рабочего колеса через антипомпажный клапан подают на всасывание первой ступени через пусковой водяной холодильник Т-20, где его охлаждают до температуры 70 °С. Влагу и углеводородный конденсат из холодильников Н-07, Н-09, Н-20 и аппаратов Е-204, Е-10 отводят в ёмкость Е-16.

Схемой предусмотрена возможность впрыска углеводородного конденсата на всасывание второй и третьей ступени турбокомпрессоров "Виола". В этом

случае углеводородный конденсат после отделителей первой и второй ступени пускового холодильника Н-20 поступает в Е-204, из которого его насосом Н-205 подают на всасывание второй и третьей ступени турбокомпрессора.

В емкости Е-204 производят отпарку углеводородов горячей водой, подаваемой в змеевик емкости. Отпаренные углеводороды в газовой фазе направляют в буферной емкости Е-1. Избыток жидких углеводородов из Е-204 откачивают насосом Н-205 в цех Д-2 на скрубберы.

Из компрессорного отделения контактный газ с давлением 1,23 МПа подают в водяной конденсатор Т-14. Конденсат стекает в емкость Е-15, а несконденсированный газ направляют на вторую ступень в рассольные (0 °С) конденсаторы Т-17.

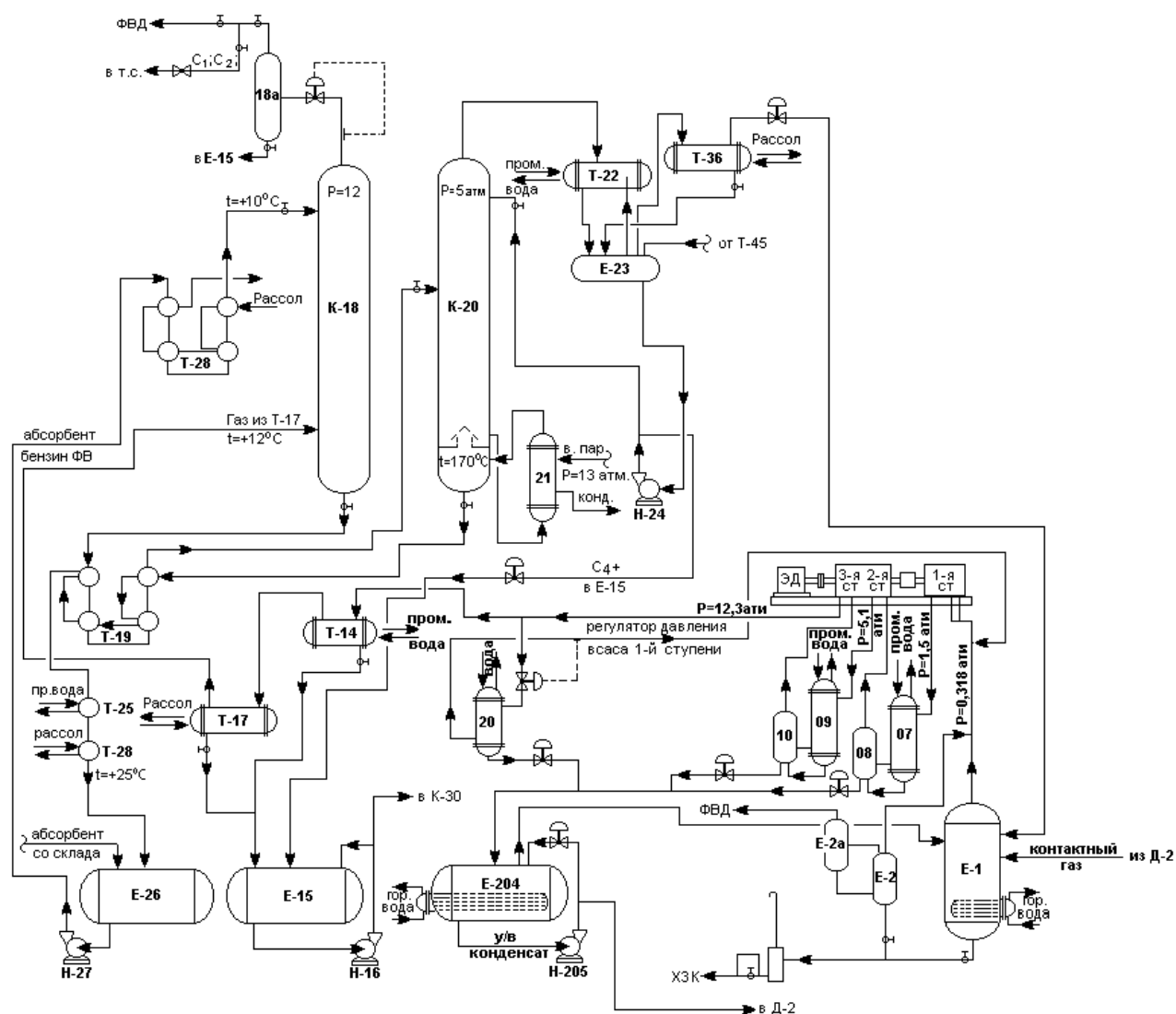


Рис. 10.3. Технологическая схема компримирования контактного газа и абсорбции углеводородов C_{4+}

10.4.3. Узел абсорбции-десорбции (колонны К-18, К-20). Несконденсированный газ из конденсаторов Т-17 с температурой 12 °С направляют на стадию абсорбции-десорбции. Конденсат подают в емкость Е-15 для отстоя влаги. Абсорбцию и десорбцию углеводородов производят в колоннах К-18 и К-20 соответственно.

Газ из конденсаторов Т-17 поступает в кубовую часть абсорбера К-18 для отделения углеводородов фракции C_4 абсорбентом (бензиновой фракцией), предварительно охлажденным до 10 °С в рассольном холодильнике Т-28 и подаваемым насосом Н-27 из ёмкости Е-26 на верхнюю тарелку абсорбера.

Неабсорбированный газ с верха абсорбера К-18 через сепаратор Н-18а направляют в топливную сеть через клапан регулятора давления. Насыщенный абсорбент вместе с абсорбированными углеводородами C_4 подают в теплообменник Т-19, где теплоноситель – "тощий" абсорбент (освобожденный от углеводородов).

После теплообменника Т-19 насыщенный абсорбент поступает в десорбер К-20. Обогрев десорбера производят паром с давлением 1,0 МПа, подаваемым в кипятильник Т-21, десорбцию – при температуре куба 170 °С и давлении верха не более 0,5 МПа.

"Тощий" абсорбент после десорбера К-20 передает часть своего тепла насыщенному абсорбенту в теплообменник Т-19, затем, проходя по межтрубным пространствам водяного холодильника Т-25, охлаждается до 40–45 °С и далее – в рассольном холодильнике Т-28 – до 20–25 °С и поступает в сборник Е-26.

Пары углеводородов с верха десорбера подают в водяной конденсатор Т-22. Углеводородный конденсат из Т-22 стекает в ёмкость Е-23, оттуда насосом Н-24 часть его подают в колонну К-20 на орошение, а избыток – в сборник Е-15 и далее – на ректификацию (рис. 10.4).

10.4.4. Ректификация углеводородов C_{3+} (узел колонны К-30, рис. 10.4).

Технологический режим

Давление верха, МПа.....	1,35
Температура питания, °С.....	55
Температура верха, °С.....	50
Температура в кубе, °С.....	70

Углеводородный конденсат из сборника Е-15 насосом Н-16 через подогреватель Т-29 подают в стабилизатор К-30 для отгонки легколетучих углеводородов. Обогрев колонны К-30 производят паром с давлением 0,6 МПа с помощью выносного кипятильника Т-31. Отгонку легких углеводородов проводят при давлении не более 1,23 МПа и температуре куба не более 90 °С.

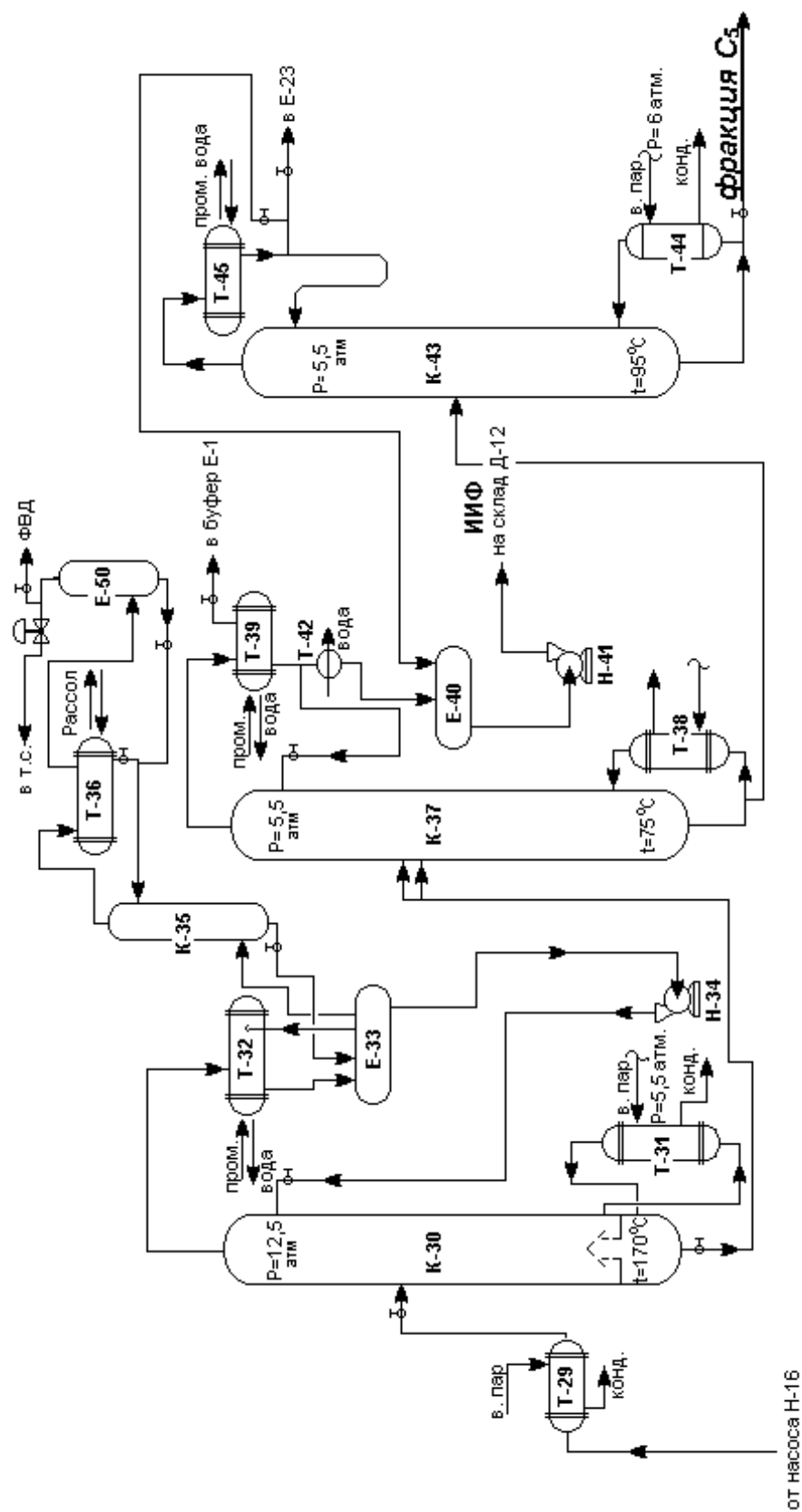


Рис. 10.4. Технологическая схема ректификации

Пары продукта с верха колонны К-30 поступают в водяной конденсатор Т-32. Конденсат направляют в сборник Е-33, оттуда насосом Н-34 подают в колонну К-30 в качестве флегмы. Несконденсированный газ из сборника Е-33 отправляют в колонну К-35 на окончательную отгонку легколетучих из ИИФ. Дистиллят колонны К-35 подают в рассольный дефлегматор Т-36. Конденсат из дефлегматора Т-36 поступает на орошение колонны К-35, а газ через сепаратор Е-50 подают в топливную сеть.

10.4.5. Извлечение изобутан-изобутиленовой фракции (колонна К-37).

Технологический режим: а) давление верха 0,65 МПа; б) температура верха 40°C; в) температура в кубе 75 °С.

Кубовый продукт колонны К-30 подают в колонну К-37 для отделения фракции C_4 от фракции C_5 и выше. Разделение фракций C_4 и C_5 производят в две ступени в колоннах К-37 и К-43. Колонну К-37 обогревают при помощи кипятильника Т-38, в межтрубное пространство которого подают горячую воду. Дистиллят К-37 поступает в межтрубное пространство водяного дефлегматора Т-39. Часть углеводородного конденсата направляется самотеком на орошение К-37, а балансовый избыток через водяной холодильник Т-42 поступает в Е-40 как готовый продукт. Несконденсированный в Т-39 газ поступает в буферную емкость Е-1. Кубовая жидкость колонны К-37 за счет перепада давления самотеком поступает в колонну К-43 на ректификацию.

10.4.6. Отделение фракции C_5+ (узел колонны К-43).

Технологический режим: а) давление верха 0,65 МПа; б) температура верха 45 °С; в) температура в кубе 95 °С.

Обогрев колонны К-43 осуществляют паром с давлением 0,6 МПа с помощью кипятильника Т-44.

Дистиллят колонны К-43 конденсируют в холодильнике Т-45, часть конденсата поступает в колонну К-43 на орошение, а другая часть сливается в сборник Е-40 в виде готового продукта. Несконденсированный газ поступает в буферную емкость Е-1, некондиционную ИИФ отводят из К-43 в емкость Е-23. Кубовый продукт колонны К-43 (тяжелые углеводороды) отводят на склад.

10.5. Особенности и недостатки технологического процесса

Особенности:

- физическая близость кислорода воздуха и углеводородов с высокой температурой;
- большая масса циркулирующего эрозийного катализатора.

Недостатки:

- трудность в поддержании катализатора в псевдоожигенном состоянии;
- необходимость особой предосторожности при разделении углеводородной и кислородной зон при постоянном перетоке катализатора между ними;
- повышенный износ внутренних устройств, контактирующих с катализатором;
- повышенный расход катализатора;
- неудовлетворительное отделение катализаторного шлама от циркулирующей воды;
- неудовлетворительное отделение катализаторной пыли от дымовых газов, сбрасываемых в атмосферу после регенератора;
- низкий коэффициент извлечения изобутилена.

Контрольные вопросы

1. Дайте краткую характеристику изобутану и изобутилену.
2. Расскажите о механизме химических превращений при дегидрировании изобутана.
3. Опишите процесс дегидрирования изобутана.
4. Изобразите структурную схему и дайте описание производственного процесса получения изобутилена.
5. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии дегидрирования.
6. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии компримирования контактного газа.
7. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии абсорбции углеводородов C_4 .
8. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии отгонки легколетучих углеводородов C_4 и выделения ИИФ.
9. Дайте краткое описание особенностей процесса получения изобутилена.
10. Дайте краткое описание недостатков процесса.

ТЕМА 11

ПРОИЗВОДСТВО МЕТИЛТРЕТБУТИЛОВОГО ЭФИРА (МТБЭ)

11.1. Общие сведения об оксигенатах

Быстрый рост производства высокооктановых кислородсодержащих компонентов (ВОК), или как их еще называют «оксигенатов», объясняется удачным сочетанием свойств носителя как кислорода, так и высоких октановых чисел в метилтретбутиловом эфире (МТБЭ) и его гомологах с общей формулой $R_1 - O - R_2$, а также в ряде других кислородсодержащих соединениях, например низших одноатомных спиртах.

Наряду с положительным экологическим эффектом по снижению содержания в выхлопах СО и углеводородов, эти ВОК обеспечили высокий прирост октанового индекса автобензинов. Это и привело, особенно в последние годы, к ускоренному росту их применения и появлению новых технологий их производства.

МТБЭ – первый из оксигенатов, производство которого в промышленном масштабе впервые начато в 1973 г. в Италии (г. Равенна) по технологии итальянской фирмы **SNAM** на установке мощностью 100 тыс. тонн в год.

Вторым по объему производства эфирным ВОК является метилтретамилловый эфир (МТАЭ). Промышленный выпуск МТАЭ был начат в 1986 г. (г. Фобург, Германия) по лицензии фирмы **British Petroleum (BP)**. Установка имела мощность 400 тыс. т/год. В 1995 г. производилось уже около 2 млн т/год МТАЭ в чистом виде или в смеси с МТБЭ. Сырьем явились фракции C_5 каталитического крекинга и пиролиза.

В настоящее время проявляется все больший интерес к получению эфиров из третичных олефинов C_5-C_7 , в частности путем этерификации метанолом легкого бензина каталитического крекинга. В 1995 г. была пущена первая установка фирмы **Neste Oy** (Финляндия) в г. Порвоо мощностью 600 тыс. т/год по легкому бензину ККФ.

Из симметричных эфиров в качестве ВОК к современным бензинам привлекает внимание нефтепереработчиков мира диизопропиловый эфир (ДИПЭ). Объясняется это тем, что ресурсами исходного сырья – пропилена – располагают многие НПЗ, имеющие в своем составе мощности каталитического крекинга и/или пиролиза. В отличие от МТБЭ и МТАЭ, для производства ДИПЭ не требуется метанол, который необходимо закупать на химических предприятиях, также не следует забывать, что метанол является опасным ядом. Кроме того, в производстве ДИПЭ достигается наибольший эффект для автобензинов, по сравнению с другими процессами переработки пропилена.

11.2. Производство МТБЭ

В России получение оксигенатов ограничено только производством МТБЭ из изобутиленовой фракции и метанола на ионитном формованном катализаторе, технология которого разработана НПО «Ярсинтез», и впервые осуществлено на производстве АО «Нижекамскнефтехим» в 1987 г. (60 тыс.т/год). Аналогичный завод был пущен и в Литве (г. Мажейкяй) в 1991 г. мощностью 40 тыс. т/год.

В России по состоянию на 2003 г. имеется 10 установок по производству МТБЭ, из которых пять расположены на НПЗ (общей мощностью 240 млн т/год) и пять установок находятся в составе предприятий нефтехимии (общей мощностью 660 млн т/год). Исходным сырьем для получения МТБЭ являются изобутиленсодержащие фракции C_4 процессов каталитического крекинга, пиролиза, коксования и получаемые при дегидрировании изобутана и изомеризации бутиленов.

Организация производства МТБЭ на АО «Омский каучук» связана с наличием свободной бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ) собственного производства и направлена на улучшение экологической обстановки.

11.2.1. Характеристика исходного сырья и готовой продукции

1. Бутилен-изобутиленовая фракция (ТУ 38.101781-79):

а) содержание компонентов, % масс.:

- углеводороды C_5 , не более.....2
- сумма бутиленов, не менее.....60
- сумма углеводородов C_5 , не более.....2
- 1,3-бутадиен, не более.....1

б) доля сернистых соединений (в расчете на серу), не более0,005

в) содержание свободной воды отсутств.

г) доля примесей основного характера (ацетонитрила, NH_3), не более:

- до отмывки0,001
- после отмывки0,0001

2. Метанол технический (ГОСТ 2222-78).

3. Катализатор КУ-2ФПП (марки А; А₁; А₂; ТУ 2174-011-05766801-93).

4. Анионит АН-31 (ГОСТ 20301-74).

5. Метилтретбутиловый эфир (ТУ 38.103704-90).

11.2.2. Химизм процесса

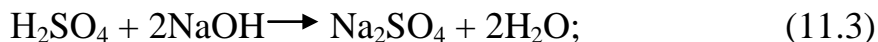
а) синтез МТБЭ из изобутилена и метанола – основная реакция



б) нейтрализация муравьиной кислоты

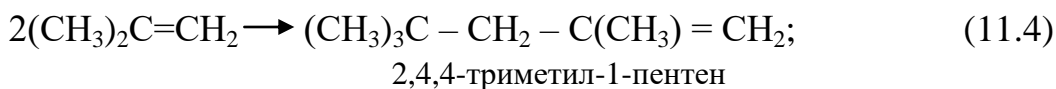


в) нейтрализация серной кислоты

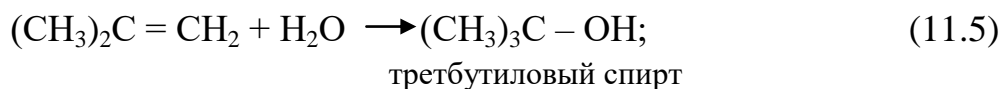


г) побочные реакции:

димеризация изобутилена



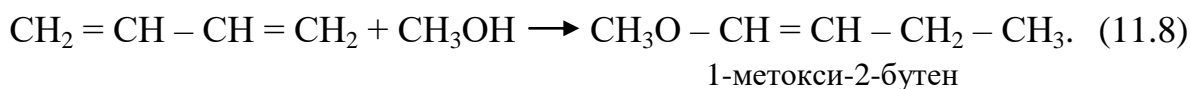
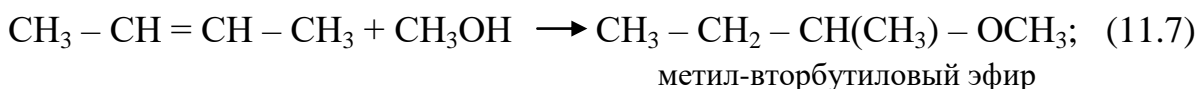
гидратация изобутилена с образованием спирта



межмолекулярная дегидратация метанола с образованием диметилового эфира



взаимодействие 2-бутенов и 1,3-бутадиена с метанолом с образованием соответствующих эфиров



11.2.3. Состав производства МТБЭ

– узел отмывки бутилен-изобутиленовой или изобутан-изобутиленовой фракции от азотсодержащих примесей и отгонки азотсодержащих примесей (ацетонитрила и аммиака) из промывной воды;

– узел синтеза МТБЭ;

– узел отмывки изобутановой (бутиленовой) фракции от метанола и отгонки метанола из промывной воды;

– узел приема, хранения и отпуска сырья и готовой продукции.

Структурная схема процесса изображена на рис. 11.1.

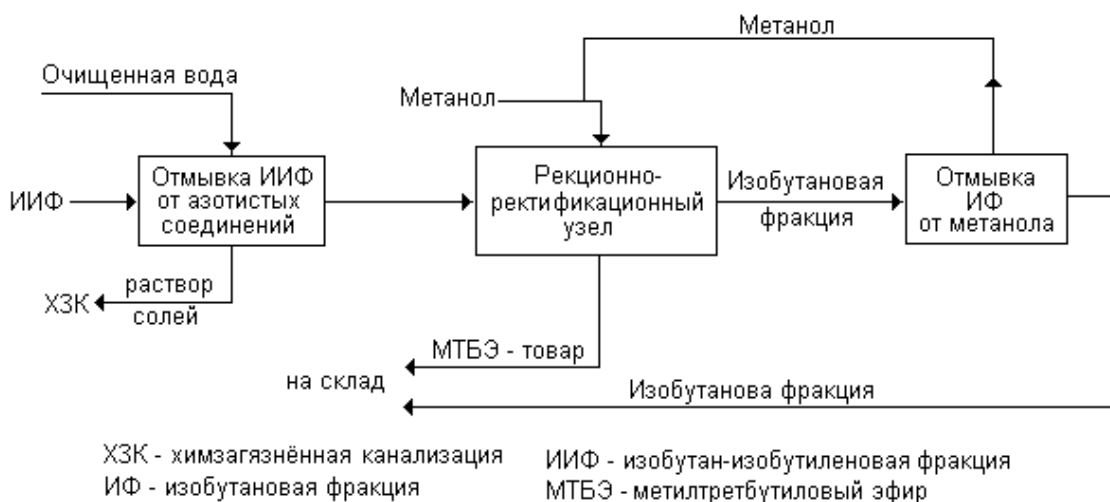


Рис. 11.1. Структурная схема производства МТБЭ

11.2.4. Описание производственного процесса. Сырьё – изобутан-изобутиленовую фракцию в жидком виде подают на стадию отмывки от азотистых соединений (от ацетонитрила и аммиака), являющихся ядом для катализатора. Отмытую фракцию совместно с метанолом подают на стадию химической реакции, где осуществляют этерификацию с образованием метилтретбутилового эфира. Содержащийся в ИИФ изобутилен превращается полностью в избытке метанола. Продукты реакции, содержащие целевой продукт, метанол и непрореагировавшие углеводороды, подвергают разделению ректификацией. Целевой продукт (МТБЭ) отводят на склад, а изобутан отмывают от метанола и также отправляют на склад. Метанол регенерируют и возвращают в процесс.

Азотистые соединения в виде солей выводят из системы.

11.2.5. Технологическая схема процесса (рис. 11.2)

Отмывка изобутан-изобутиленовой фракции от азотсодержащих соединений (узел колонны К-210, К-220).

Технологический режим

Колонна К-210:

температура верха, °С..... 40
давление верха, МПа 0,44
расход фузельной воды, т/т С₄ 1,0

Колонна К-220:

температура верха, °С..... 103
температура куба, °С 115
температура питания, °С 80–90
давление верха, МПа 0,11
давление в кубе, МПа..... 0,15
флегмовое число 17

Отмывку ИИФ осуществляют фузельной водой в колонне К-210. В зимнее время для предотвращения льдообразования предусмотрена подача водяного пара в трубопровод ИИФ перед колонной К-210.

ИИФ подают в нижнюю часть колонны К-210, а в верхнюю часть колонны из емкости Е-222 насосом Н-223 через холодильник Т-225 подают фузельную воду. Расход фузельной воды выдерживают в соотношении 0,5 т/ т ИИФ.

Для восполнения потерь и обновления фузельной воды в емкость Е-222 насосом Н-107 подают пароконденсат из отделения Д-4.

Для удаления азотистых тяжелокипящих примесей, растворимых в воде, часть воды после Т-225 и из емкости Е-222 сбрасывают в ХЗК.

С верха колонны К-210 отбирают отмытую ИИФ, которую подают последовательно в отстойники Е-211 и Е-211а для удаления механически унесенной воды. Отстоявшуюся ИИФ из отстойника Е-211а насосами Н-212 подают на смешение с метанолом в смеситель С-305.

Из нижней части отстойника Е-211а выводят воду.

Промывную воду из куба колонны К-210 через теплообменник Т-224, обогреваемый фузельной водой из колонны К-210, подают в колонну К-220, предназначенную для отгонки азотистых соединений от воды. Температуру питания выдерживают 90 °С.

Колонна К-220 снабжена полуглухой тарелкой в кубе. Подвод тепла в колонну осуществляют через выносной кипятильник Т-221, в который подают водяной пар.

Пары воды с азотсодержащими соединениями, отбираемые с верха колонны К-220, конденсируют в водяном дефлегматоре Т-226 и сливают во флегмовый сборник Е-227, оттуда насосом Н-228 часть жидкости подают наверх колонны К-220 в виде флегмы.

Балансовый избыток жидкости по уровню в емкости Е-227 подают на переработку в отделение Д-4.

Несконденсированные пары из дефлегматора Т-226 и емкости Е-227 направляют в скруббер К-65 цеха Д-4.

Фузельную воду из куба К-220 через теплообменник Т-224 подают в емкость Е-222.

Синтез метилтретбутилового эфира

Технологический режим

Предреактор Р-230₁:

температура, °С	30–40
давление, МПа.....	0,9–0,95
линейная скорость реагентов, м/ч	4,2
объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,9

Реактор Р-230₂:

температура, °С:

- питания	50
- катализаторного слоя	65–85
- верха аппарата	85
давление, МПа	0,9
мольное соотношение метанол : изобутилен	1,0

Ректификационно-реакторный узел (колонна К-240 и реактор Р-250):

температура верха колонны К-240, °С	60
температура куба колонны К-240, °С	140
катализаторной зоны Р-250, °С	65
давление верха, МПа	0,67
давление в кубе, МПа	0,74
флегмовое число	1

Метанол со склада Д-20а поступает в сборник Е-205, оттуда его насосами Н-206 подают в реакторный узел. В емкость Е-205 подают также метанол насосом Н-278 из отделения отгонки метанола из промывных вод. Предусмотрена линия циркуляции метанола с нагнетания насоса Н-206 в емкость Е-205, которая находится под азотной подушкой. Избыточное давление поддерживают на уровне 0,05 МПа. Избыток газа сбрасывают в скруббер С-280.

Метанол насосом Н-206 подают в реакторный блок двумя потоками:

- в предреактор Р-230₁ через подогреватель Т-233;
- в ректификационную колонну КТ-240 через теплообменник Т-242.

В смесителе С-305 перед подогревателем Т-233 метанол смешивают с ИИФ, подаваемой из Е-211а. Смесь, нагретую паром в подогревателе Т-233, подают в низ предреактора Р-230₁. Мольное соотношение метанол : ИИФ поддерживают в пределах (0,8–0,95) : 1.

Предреактор Р-230₁ предназначен для удаления соединений основного характера, отравляющих катализатор. Он представляет собой полый цилиндрический аппарат, заполненный отработанным катализатором КИФ-Т или КУ-2ФПП.

Реакционная смесь с верха Р-230₁ поступает в теплообменник Т-234, обогреваемый горячим потоком МТБЭ, поступающим из куба колонны К-240. Далее смесь, нагретую в подогревателе Т-235 за счет тепла водяного пара до температуры 60 °С, подают в реактор Р-230₂.

Съем тепла в реакторе осуществляют за счет разогрева реакционной смеси и частичного её испарения. Температура верха и по зонам реактора не должна превышать 90 °С.



Реакционную смесь выводят из реактора двумя потоками:

– *сверху реактора Р-230₂ отбирают газовый поток, который подают на 42-ю тарелку колонны К-240;*

– *выше катализаторного слоя отбирают жидкую реакционную массу, которую направляют в низ ректификационной зоны К-240, через фильтры Ф-236 (анионитовый) и Ф-236а (механической очистки).*

Часть газового потока после реактора Р-230₂ направляют на конденсацию в водяной дефлегматор Т-237. Конденсат после дефлегматора Т-237 сливают в емкость Е-238, оттуда его насосами Н-239 подают в нижнюю часть реактора Р-230₂. Несконденсированные в дефлегматоре Т-237 газы с верха конденсатора поступают в емкость Е-238.

Боковым погонном, расположенным несколько выше верхнего уровня катализаторного слоя, отбирают через фильтры Ф-236 (анионитовый) и Ф-236а (механической очистки) жидкостной поток, направляемый в нижнюю часть ректификационной зоны колонны К-240.

Анионитовый фильтр представляет собой емкость, заполненную анионитом АН-221, который нейтрализует серную кислоту, вымываемую из слоя катализатора, и муравьиную кислоту, приходящую с метанолом. Фильтр Ф-236а предотвращает попадание осмотически разрушенного анионита в К_т-240.

Для регенерации анионита предусмотрена подача парового конденсата от насоса Н-107 и раствора NaOH от насоса Н-563 из емкости Е-82 цеха Д-4а.

Реакционно-рекификационный аппарат колонны К_т-240 состоит из трех зон:

– верхней ректификационной (для отделения непрореагировавших углеводородов С₄ от метанола и МТБЭ);

– средней реакционно-ректификационной (выносная зона в виде Р-250, заполненного катализатором) для синтеза МТБЭ и вывода его из зоны реакции;

– нижней ректификационной для очистки углеводородов С₄ от МТБЭ и метанола.

Ректификационная колонна К-240 разделена на две части глухой перегородкой. Метанол в аппарат К-240 подают из емкости Е-205 насосами Н-206 через Т-242. Стабилизация расхода метанола осуществляется регулятором постоянства расхода с коррекцией по содержанию изобутилена в потоке жидкой реакционной массы из реактора Р-230₂. Мольное соотношение метанол : изобутилен составляет (1–1,2) : 1.

Обогрев К-240 осуществляют за счет:

– *тепла реакции, выделившегося в Р-240;*

– *тепла, поступающего с реакционной массой из Р-230₂;*

– *тепла водяного пара, подаваемого в кипятильник Т-241.*

Из верхней части колонны К-240 (тарелка 47) поток жидкой реакционной массы подают в верхнюю часть выносного реактора Р-250, а с тарелки 45 газовую фазу направляют в нижнюю зону реактора Р-250 под слой катализатора.

Перепад давления в зонах катализаторного слоя выдерживают в значении 0,015 МПа.

Тяжелые компоненты с низа реактора Р-250 насосами Н-251 через анионитовые фильтры Ф-252 и фильтры механической очистки Ф-252а подают в верхнюю зону нижней части колонны К-240 в виде флегмы на тарелку 44.

Газовую фазу с верха реактора Р-250 подают на тарелку 49 в нижней зоне верхней части колонны К-240.

Кубовый продукт колонны К-240, представляющий собой товарный МТБЭ, через теплообменники Т-234 и Т-242 и водяной холодильник Т-243 направляют в емкость Е-294, откуда насосами Н-295 откачивают на склад.

С верха колонны К-240 отбирают изобутановую фракцию и конденсируют в водяном холодильнике Т-244. Конденсат стекает в емкость Е-245, из которой его насосом Н-246 возвращают в колонну К-240 в качестве флегмы (флегмовое число : 0,5-2,5), а балансовое количество отводят через холодильник Т-247 в колонну К-260.

Предусмотрена возможность подачи жидкого охлажденного потока из емкости Е-245 насосом Н-246 в количестве 20–30 % на нижний слой катализатора Р-250 в случае завышения температуры в слоях катализатора.

Несконденсированные газы из холодильника Т-244 подают в емкость Е-245.

Отмывка изобутановой фракции от метанола (узел колонн К-260, К-270).

Технологический режим

Колонна К-260:

температура верха, °С 40
давление верха, МПа 0,43

Колонна Кт-270:

температура верха, °С 58
температура куба, °С 115
температура питания, °С 80–90
давление верха, МПа 0,17
давление в кубе, МПа 0,21
флегмовое число 3

Узел колонны К-280:

температура верха, °С 45
подача питания, т/ч 0,2–0,8

ИФ насосами Н-246 подают на охлаждение в холодильнике Т-247, а затем в нижнюю часть К-260. В колонне К-260 с помощью фузельной воды осуществляют отмывку метанола.

Подачу фузельной воды выдерживают в соотношении к ИФ, равном 0,3–0,5. Схема отмывки ИФ аналогична схеме отмывки ИИФ от азотистых соединений.

Отмытую ИФ с верха К-260 подают последовательно в емкости Е-261 и Е-261а для отстоя от механически унесённой воды, и после отстоя откачивают насосом Н-262 на склад Д-12 или в колонну К-11₁ отделения Д-4.

Отстоявшуюся воду из отстойника Е-261 направляют в емкость Е-281.

Промывную воду из куба колонны К-260 через теплообменник Т-274 подают на отгонку метанола.

Метанол отгоняют из фузельной воды в колонну Кт-270.

Метанол, отбираемый с верха колонны, конденсируют в Т-276, сливают в емкость Е-277 и по балансу откачивают насосами Н-278 в емкость Е-205.

Санитарную очистку отдувок колонны К-270 и "азотного дыхания" из емкости Е-205 от метанола ведут отмывкой водой в скруббере Кт-280 при атмосферном давлении.

Воду из куба колонны К-280 выводят в емкость Е-281, оттуда насосом Н-282 через Т-274 подают в колонну К-270.

11.2.6. Особенности и недостатки. *Особенностями* процесса являются совмещение процессов этерификации и ректификации и высокая избирательность процесса.

Недостатком процесса является использование в качестве сырья метилового спирта, который является сильно действующим ядовитым веществом.

Контрольные вопросы

1. Дайте краткую характеристику и область применения МТБЭ.
2. Расскажите о требованиях, предъявляемых к исходному сырью. Дайте краткую его характеристику.
3. Расскажите о механизме химических превращений при синтезе МТБЭ.
4. Изобразите структурную схему и опишите производственный процесс синтеза МТБЭ.
5. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии отмывки ИИФ.
6. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии синтеза МТБЭ.

7. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии отмывки ИИФ от метанола.
8. Дайте описание технологической схемы и краткие сведения о технологических параметрах стадии регенерации метанола.
9. Дайте краткое описание особенностей процесса получения МТБЭ.
10. Дайте краткое описание недостатков процесса.

Список рекомендуемой литературы

1. *Черный, И.Р.* Производство сырья для нефтехимических синтезов / И.Р. Черный. М.: Химия, 1983. 336 с.
2. *Павлов, С.Ю.* Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука / С.Ю. Павлов. Ленинград: Химия, 1987. 232 с.
3. *Глебов, Л.С.* 4-й ежегодный круглый стол «Нефтепереработка и нефтехимия в РФ и республиках СНГ» / Л.С. Глебов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 2. С. 48–55.
4. *Дюрик, Н.М.* Опыт строительства и ввода в эксплуатацию установки по производству МТБЭ в АО «НГК СЛАВНЕФТЬ» / Н.М. Дюрик, Е.Н. Заяшников // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 4. С. 39–42.
5. *Сpirкин, В.Г.* Перспективы производства и применения моторных топлив в период до 2005-2010 гг. / В.Г. Спиркин // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. № 3. С. 36–40.
6. *Емельянов, В.Е.* Высокооктановый бензин – без свинца / В.Е. Емельянов, Н.Л. Митин // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 8. С. 32–34.
7. *Данилов, А.М.* Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив / А.М. Данилов. М.: Химия, 1996. 232 с.
8. *Ларина, И.Я.* Маркетинг нефти и нефтепродуктов. Производство МТБЭ в Западной Европе / И.Я. Ларина // Экспресс-инф. Переработка нефти и нефтехимия. 2001. №1. С.44.
9. *Смидович, Е.В.* Технология переработки нефти и газа / Е.В. Смидович. М.: Химия, 1980. Ч. 2. 328 с.
10. Справочник нефтепереработчика / под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. Л.: Химия, 1986. 640 с.
11. Комплексная аналитическая информация о новейших достижениях мировой и приоритеты российской нефтепереработки и нефтехимии в производстве перспективных высококачественных моторных топлив. Аналитический материал / под ред. Л.В. Корелякова. М.: ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2002. 124 с.

Библиографический список

Учебные и справочные издания

1. *Абросимов, А.А.* Экология переработки углеводородных систем / А.А. Абросимов. М.: Химия, 2002.
2. *Андерс, Ф.* Химия и технология пропилена: пер. с нем. / Ф. Андерс, К. Греббе; под ред. *З.Н. Полякова*. Л.: Химия, 1973.
3. *Бардик, Доналд Л.* Нефтехимия: Пер. с англ. / Доналд Л. Бардик, Уильям Л. Лефлер. М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2001.
4. *Белобородов, В.Л.* Органическая химия: учеб. для вузов: В 2-х кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина; под ред. Н.А. Тюкавкиной. 2-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2003. Кн. 1: Основной курс.
5. *Белов, П.С.* Основы технологии нефтехимического синтеза / П.С. Белов. М.: Химия, 1965.
6. *Бесков, В.С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В.С. Бесков, В.С. Сафронов. М.: Химия, 1999.
7. *Богатуров, С.А.* Теория и расчёт перегонки и ректификации / С.А. Богатуров, Л.З. Альперт. М.: Химия, 1975.
8. *Гориславец, С.П.* Пиролиз углеводородного сырья / С.П. Гориславец, Д.Н. Тменов, В.И. Майров. Киев: Наук. думка, 1977.
9. *Гуревич, И.Л.* Технология переработки нефти и газа / И.Л. Гуревич. М.: Химия, 1978.
10. *Жигалин, Я.Л.* Производство бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков / Я.Л. Жигалин. М.: Химия, 1976.
11. *Киреев, В.А.* Курс физической химии / В.А. Киреев. М.: Химия, 1975.
12. *Кирпичников, П.А.* Альбом технологических схем основных производств промышленности СК / П.А. Кирпичников. М.: Химия, 1976.
13. *Костандов, Л.А.* Развитие отдельных отраслей химической промышленности / Л.А. Костандов, Н.М. Жаворонкова. М.: Наука, 1984.
14. *Кружалов, Б.Д.* Совместное получение фенола и ацетона / Б.Д. Кружалов, Б.И. Голованенко. М.: Гос. науч.-тех. изд-во хим. лит-ры, 1963.
15. *Крючков, А.П.* Общая технология синтетических каучуков / А.П. Крючков. М.: Химия, 1969.
16. *Кутепов, А.М.* Процессы и аппараты химической технологии: *Явления переноса, макрокинетика, подобие, моделирование, проектирование*: В 5 томах / А.М. Кутепов. М.: Логос, 2000.

17. *Литвин, О.Б.* Основы технологии синтеза каучуков / О.Б. Литвин. М.: Химия, 1972.
18. *Мозговой, И.В.* Технология органических веществ: курс лекций / И.В. Мозговой, Г.М. Давидан. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006.
19. *Мозговой, И.В.* Химия и физика нефти и газа: курс лекций / И.В. Мозговой, Г.М. Давидан, Л.Н. Олейник. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005.
20. *Мозговой, И.В.* Технология переработки нефти и газа: курс лекций / И.В. Мозговой, Г.М. Давидан, Л.Н. Олейник, А.Г. Нелин. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2006.
21. *Мозговой, И.В.* Технология производства мономеров: Монография / И.В. Мозговой, А.Г. Нелин. Омск, 2000.
22. *Нефтепереработка и нефтехимия в Российской Федерации.* В 2-х томах. М.: Химия, 2000.
23. *Петров, А.А.* Органическая химия / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Троценко. М.: Высш. шк., 1968.
24. *Потехин, В.М.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов / В.М. Потехин, В.В. Потехин. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005.
25. *Рейсхфельд, В.О.* Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков / В.О. Рейсхфельд, Л.Н. Еркова. Л.: Химия, 1974.
26. *Смидович, Е.В.* Технология переработки нефти и газа / Е.В. Смидович. М.: Химия, 1980.
27. *Справочник нефтехимика.* В 2-х т. / под ред. С. К. Огородникова. Л.: Химия, 1978. Т. 1. 496 с.; Т. 2. 592 с.
28. *Справочник химика* / под ред. Б.Н. Никольского. М.: Химия, 1975.
29. *Степаненко, Б.Н.* Курс органической химии: учебник для студентов вузов. 3-е изд., перераб. и доп. / Б.Н. Степаненко. М.: Высш. школа, 1979.
30. *Соколов, Р.С.* Химическая технология / Р.С. Соколов. М.: Владос, 2000.
31. *Суханов, В.П.* Переработка нефти / В.П. Суханов. М.: Высш. школа, 1979.
32. *Тимофеев, В.С.* Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. М.: Высш. школа, 2003.
33. *Хаускрофт, К.* Современный курс общей химии: В 2-х т. Пер. с англ. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. М.: Мир, 2002. Т.1.

34. Черножуков, Н.И. Технология переработки нефти и газа / Н.И. Черножуков. М.: Химия, 1978.
35. Черный, И.Р. Подготовка сырья для нефтехимии / И.Р. Черный. М.: Химия, 1966.
36. Юкельсон, И.И. Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. М.: Химия, 1968.

Экспресс-информация и обзорные издания

1. Анализ и обобщение данных по работе действующих производств за 1988 год. Обзор по процессам пиролиза, газоразделения и переработки пиро-конденсата. Отчеты. М.: ВНИИОС, 1989.
2. Комплексная аналитическая информация о новейших достижениях мировой и приоритеты российской нефтепереработки и нефтехимии в производстве перспективных высококачественных моторных топлив. Аналитический материал / под ред. Л.В. Корелякова. М.: ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2002.
3. Нефтепереработка и нефтехимия: научно-технические достижения и передовой опыт. ЦНИИТЭнефтехим, 2002.
4. Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. ЦНИИТЭнефтехим. Экспресс информация, 2006.
5. Состояние Российского и мирового рынков нефти, продуктов переработки и нефтехимии. Экспресс-информация. ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2003.

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
СПИСОК ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
ТЕМА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ.....	11
1.1. Технология как прикладная наука	11
1.2. Химическая технология	11
1.3. Химическая технология как дисциплина	12
ТЕМА 2. ХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО	15
2.1. Функциональные части	16
2.2. Компоненты химического производства	17
2.3. Химико-технологический процесс	18
2.4. Показатели химического производства	19
ТЕМА 3. ОСНОВЫ ХИМИИ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	22
3.1. Алканы	24
3.2. Алкены	31
3.3. Алкадиены	35
3.4. Алкины.....	37
3.5. Циклоалканы	40
3.6. Арены	46
ТЕМА 4. ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ МОНОМЕРОВ	50
4.1. Общие сведения.....	50
4.2. Химическая природа мономеров	52
4.3. Методы получения мономеров	53
ТЕМА 5. ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	56
5.1. Химическое производство как система.....	56
5.2. Организация химико-технологического процесса.....	57
5.3. Эксплуатация химико-технологической системы	59
ТЕМА 6. ПРОИЗВОДСТВО 1,3-БУТАДИЕНА.....	65
6.1. Экстрактивная ректификация.....	66
6.2. Хемосорбция	79
ТЕМА 7. ПРОИЗВОДСТВО АЛЬФАМЕТИЛСТИРОЛА	99
7.1. Свойства и общие сведения	99
7.2. Алкилирование бензола пропиленом	99
7.3. Дегидрирование изопропилбензола.....	118

ТЕМА 8. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	133
8.1. Производство ацетальдегида.....	133
8.2. Производство фенола кумольным методом.....	152
8.3. Производство пропиленоксида (эпоксидирование).....	188
ТЕМА 9. ПРОИЗВОДСТВО НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ.....	191
9.1. Основные свойства этилена и пропилена.....	191
9.2. Назначение процесса пиролиза.....	192
9.3. Теоретические основы процесса пиролиза.....	193
9.4. Влияние различных факторов на процесс пиролиза	196
9.5. Качество и использование продуктов пиролиза	203
9.6. Состав производства пиролиза углеводородов.....	206
9.7. Газоразделение	219
ТЕМА 10. ПРОИЗВОДСТВО ИЗОБУТИЛЕНА.....	249
10.1. Описание технологического процесса.....	249
10.2. Состав производства.....	253
10.3. Описание производственного процесса	253
10.4. Описание технологической схемы.....	254
10.5. Особенности и недостатки технологического процесса.....	261
ТЕМА 11. ПРОИЗВОДСТВО МЕТИЛТРЕТБУТИЛОВОГО ЭФИРА (МТБЭ).....	263
11.1. Общие сведения об оксигенатах.....	263
11.2. Производство МТБЭ.....	264
Библиографический список	274

Редактор Т.А. Москвитина

Компьютерная верстка, дизайн обложки – Е.С. Соколов

ИД № 06039 от 12.10.2001 г.

Сводный темплан 2008 г.

Подписано в печать 21.02.08. Формат 60х84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.

Отпечатано на дупликаторе. Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 17,5.

Тираж 100 экз. Заказ 177.