

УДК 661.7

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ ХЕМОСОРБЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРУБЧАТОГО ТУРБУЛЕНТНОГО АППАРАТА

© 2019 г. Ф. Б. Шевляков¹*, Т. Г. Умергалин¹, О. К. Шурупов¹, В. П. Захаров², И. Ш. Насыров³

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

³ООО «Управляющая компания «ТАУ НефтеХим», Стерлитамак, Россия

*E-mail: sfb1980@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 04.03.2019 г.

Принята к публикации 02.04.2019 г.

Продуктами разделения бутулен-бутадиеновой фракции методом хемосорбции являются бутадиен и бутан-бутиленовая фракция. Бутадиен является диеновым мономером для производства эластомеров и пластиков. Бутан-бутиленовая фракция используется как сырье для различных нефтехимических процессов, в частности для получения олигомерных продуктов C₄ и метилтретбутилового эфира. Остаточное содержание бутадиена в бутан-бутиленовой фракции более 0.5 мас. % оказывает отрицательное влияние при ее использовании в качестве сырья нефтехимических процессов, а также снижает выход бутадиена. В статье рассмотрен способ очистки бутан-бутиленовой фракции от бутадиена путем возврата в виде флегмы части бутан-бутиленовой фракции в смеси с потоком поглотительного медно-аммиачного раствора в колонну хемосорбции. Смешение потоков осуществляется в трубчатом турбулентном аппарате, смонтированном в флегмовую линию. Организация дополнительного контакта части бутан-бутиленовой фракции с медно-аммиачным раствором позволяет повысить сорбционную эффективность колонны.

Ключевые слова: бутулен-бутадиеновая фракция, бутан-бутиленовая фракция, бутадиен, производство бутадиена, хемосорбция, трубчатый турбулентный аппарат, водно-аммиачный раствор ацетата одновалентной меди

DOI: 10.1134/S0040357119050117

ВВЕДЕНИЕ

Промышленными способами получения бутадиена-1,3 (бутадиена) являются метод дегидрирования нормального бутана и выделение из фракции C₄ пиролиза углеводородов – бутулен-бутадиеновой фракции (ББФ) [1–4]. В ББФ содержание бутадиена составляет в пределах 35–55 мас. %, остальные компоненты – бутан, бутулены, а также примеси легких углеводородов C₃–, тяжелых углеводородов C₅₊, ацетиленовые углеводороды [5].

Для разделения смеси углеводородов ББФ, различающихся ненасыщенностью химических связей, распространена экстрактивная ректификация с использованием таких растворителей, как ацетонитрил, N,N-диметилформамид или N-метилпирролидон [1–4]. Способом разделения фракции ББФ на бутадиеновую (марки А или Б) и бутан-бутиленовую фракции на ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» является хемосорбция, которая требует использования сырья высокой чистоты. В связи с этим присутствие

примесей обуславливает проведение очистки фракции ББФ перед хемосорбцией: методом ректификации от тяжелых углеводородов C₅₊, легких углеводородов C₃–, влаги и метанола, гидрирование на селективном катализаторе [6–12]. Содержание бутадиена в бутан-бутиленовой фракции, получаемой при разделении ББФ методом хемосорбции поглотительным водно-аммиачным раствором ацетата одновалентной меди (МАР), по техническим требованиям должно быть не более 0.5 мас. %. На действующей промышленной технологической схеме отсутствует флегмовая линия возврата бутан-бутиленовой фракции на орошение колонны хемосорбции, что затрудняет регулирование содержания бутадиена в испаряющейся фракции [4].

С целью совершенствования технологической схемы выделения бутан-бутиленовой фракции рассмотрена возможность регулирования состава бутан-бутиленовой фракции путем возврата ее части в виде флегмы в колонну хемосорбции в

Таблица 1. Компонентный состав МАР

Компонент	C , кг-моль/ m^3
Cu_2O	2.75–3.50
CuO	0.18–0.40
CH_3COOH	4.0–4.8
NH_3	9.2–12.8

смеси с раствором МАР через трубчатый турбулентный аппарат (ТТА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В лабораторных условиях проведено смешение МАР с бутан-бутиленовой фракцией. Состав исходного раствора МАР [13] представлен в табл. 1.

Эксперименты по извлечению бутадиена проводили в объемном аппарате смешения и в статическом аппаратах смешения, результаты которых сравнивали с данными эксперимента, моделирующего расслоенное течение углеводородной фракции и сорбента. Время контакта смешиваемых потоков в экспериментах было принято равным одной минуте.

Извлечение бутадиена оценивали по изменению его концентрации в бутан-бутиленовой фракции и в растворе МАР.

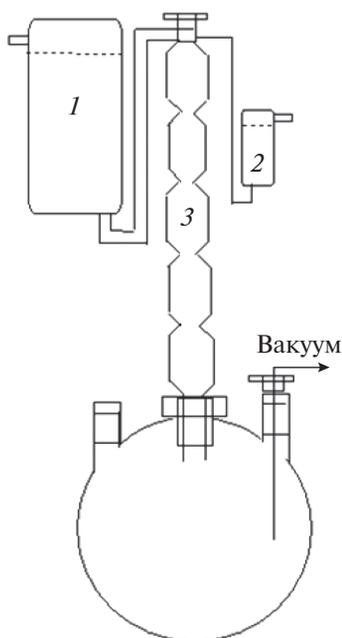


Рис. 1. Установка смешения раствора МАР и бутан-бутиленовой фракции: 1 – емкость с раствором МАР; 2 – емкость с бутан-бутиленовой фракцией; 3 – трубчатый турбулентный аппарат ($N = 5$, $d_d = 24$ мм, $d_k = 12$ мм).

Компонентный состав углеводородов бутан-бутиленовой фракции анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора. Неподвижная фаза – три-*n*-бутилфосфат на диатомите, жидкая фаза – полиэтиленгликоль ПЭГ-2000, газ-носитель – гелий, температура колонки 15–40°C. Массовую долю фракции углеводородов определяли методом внутренней нормализации.

Компонентный состав поглощенных МАР углеводородов определяли хроматографически методом абсолютной градуировки. Объем пробы, подаваемый на анализ в испаритель, составляет 1–2 мл. В испарителе углеводороды десорбируются из МАР, далее разделяются на фракции в колонке. Условия хроматографирования: колонка с неподвижной фазой – диатомитовый кирпич фракции 0.16–0.25 мм, неподвижная фаза – полиэтиленгликоль ПЭГ-2000, газ-носитель – гелий; температура испарителя 175°C, термостата колонки 70°C.

В медно-аммиачный раствор, отобранный из циркулирующего потока перед его подачей в колонку хемосорбции объемом 100 мл и охлажденный до температуры минус 10°C, вводили бутан-бутиленовую фракцию объемом 20 мл с температурой также минус 10°C. После выдержки в течение 60 с без перемешивания проводился анализ сред (эксперимент 1).

В эксперименте 2 данную смесь в течение 30 с перемешивали лопастной мешалкой в круглодонной колбе, далее выдерживали без перемешивания 30 с и проводили анализ (эксперимент 2).

При температуре и объемных соотношениях перемешиваемых сред, соответствующих условиям экспериментов 1 и 2, смешивание проводили в трубчатом турбулентном аппарате (эксперимент 3). Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Анализ смешения потоков. Из-за различия по плотностям смешиваемых сред, в эксперименте 1 формировалась расслоенная система, и абсорбция бутадиена раствором МАР происходила на поверхности раздела фаз. Углеводородный состав МАР, насыщенного углеводородами C_4 , и состав бутан-бутиленовой фракции приведены соответственно в табл. 2 и 3. Содержание бутадиена в растворе МАР возросло с 0.095 до 0.12 мас. %, в ББФ уменьшилась с 0.62 до 0.58 мас. %, что свидетельствует о сорбционном неравновесии потоков.

Использование перемешивающего устройства способствовало увеличению удельной поверхности контакта фаз и абсорбции бутадиена в раствор МАР. Содержание бутадиена в ББФ уменьшилась до 0.46 мас. %, что подтверждает целесообразность

Таблица 2. Результаты анализа состава поглотительного раствора МАР

Раствор МАР	x, мас. %	
	ΣC_4H_8	C_4H_6
Исходный	0.01	0.095
Эксперимент 1	0.057	0.12
Эксперимент 2	0.16	0.21
Эксперимент 3	0.19	0.32

использования перемешивающих устройств для очистки бутан-бутиленовой фракции.

Использование объемного аппарата смешения для формирования высокодисперсных систем требует энергетических затрат на работу мешалки и не предотвращает гравитационного расслоения углеводородной среды и МАР. Исходя из этого, в качестве перемешивающего устройства должен использоваться статический аппарат смешения. При получении высокодисперсных систем в нефтехимических отраслях промышленности успешно зарекомендовал себя трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции [14–18]. В связи с этим дальнейшее исследование по увеличению поверхности раздела фаз было проведено с использованием этого аппарата. При смешивании бутан-бутиленовой фракции и раствора МАР с применением трубчатого турбулентного аппарата остаточное содержание бутадиена в углеводородной фракции уменьшилось до 0.11 мас. % (табл. 3).

Таким образом, организация дополнительного контакта части бутан-бутиленовой фракции с раствором МАР позволит повысить сорбционную эффективность колонны.

Расчет геометрических параметров аппарата. Определение геометрических параметров ТТА проведено для условий промышленной установки хемосорбции с расходом раствора МАР 37–220 м³/ч. При расчете параметров аппарата было учтено, что смешение раствора МАР и углеводородной фракции необходимо проводить при малых перепадах давления, что напрямую связано с затратами энергии для обеспечения требуемой производительности установки. Расчет геометрических параметров и перепада давления в ТТА проводился по методу, представленному в работе [18], где общий перепад давления определяется как сумма перепадов давления в каждой секции аппарата. Расчеты параметров аппарата проводились исходя из условия, что перемешивающее устройство должно быть частью трубопровода с внутренним диаметром 0.2 м и допустимым перепадом давления в трубопроводе ввода раствора МАР в колонну хемосорбции, равным 0.03 МПа.

В табл. 4 представлены рассчитанные геометрические параметры турбулентного аппарата для перемешивания бутан-бутиленовой фракции с раствором МАР, подаваемых в колонну хемосорбции в качестве орошения, при которых перепад давления незначителен и составляет 0.027 МПа.

Расчет размеров дисперсных включений. Увеличение интенсивности перемешивания приводит к увеличению массопереноса бутадиена в раствор МАР, что достигается увеличением удельной поверхности контакта фаз. Полученные из литературных источников [18] закономерности диспергирования двухфазных потоков позволяют прогнозировать минимальный размер частиц дисперсной фазы по известным физико-химическим свойствам изучаемых сред.

Расчетным методом получены размеры дисперсных частиц бутан-бутиленовой фракции в зависимости от глубины профилирования диффузор-конфузорного канала ТТА в интервале отношения диаметра диффузора d_d к диаметру кон-

Таблица 3. Результаты анализа состава бутан-бутиленовой фракции

Бутан-бутиленовая фракция	x, мас. %					
	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	α - и <i>i</i> -C ₄ H ₈	β - <i>транс</i> -C ₄ H ₈	β - <i>цис</i> -C ₄ H ₈	C ₄ H ₆
Исходная	5.05	11.52	73.21	7.04	2.56	0.62
Эксперимент 1	5.09	11.55	73.34	6.99	2.45	0.58
Эксперимент 2	5.17	11.57	73.42	6.91	2.47	0.46
Эксперимент 3	5.25	11.85	73.82	6.65	2.32	0.11

Таблица 4. Геометрические параметры трубчатого турбулентного аппарата

Параметр	Значение
d_d , м	0.20
d_k , м	0.145
L_s , м	0.40
L_{in} , м	0.20
L_{out} , м	0.20
$L_{ТТА}$, м	2.0
γ , град	45 ± 5
N	4
$\Delta P_{ТТА}$, МПа	0.027

Таблица 5. Влияние глубины профилирования канала на размер частиц и удельную поверхность дисперсных включений ($G_{CAS} = 110 \text{ м}^3/\text{ч}$, $R = 4.7 \text{ м}^3/\text{ч}$, $d_d = 0.2 \text{ м}$)

d_d/d_k	D , мм	F , м^{-1}
1.0	0.52	11.5
1.38	0.17	35.3
1.60	0.11	54.5
2.0	0.07	85.7
2.5	0.06	100
3.0	0.03	200

Таблица 6. Влияние расхода потока МАР на размер частиц и удельную поверхность дисперсных включений ($R = 4.7 \text{ м}^3/\text{ч}$, $d_d/d_k = 1.4$)

G_{CAS} , $\text{м}^3/\text{ч}$	D , мм	F , м^{-1}
37	0.62	9.7
73	0.27	22.2
110	0.17	35.3
147	0.12	50.0
183	0.09	66.7
220	0.07	85.7

Таблица 7. Влияние расхода флегмы на размер частиц и удельную поверхность дисперсных включений ($G_{CAS} = 110 \text{ м}^3/\text{ч}$, $d_d/d_k = 1.4$)

R , $\text{м}^3/\text{ч}$	D , мм	F , м^{-1}
1.8	0.168	35.7
3.6	0.168	35.7
4.7	0.167	35.9
7.2	0.167	35.9
18	0.166	36.1
36	0.164	36.6

фузора d_k равном 1–3. Результаты представлены в табл. 5.

При увеличении соотношения d_d/d_k от 1 до 3 минимальный размер частиц бутан-бутиленовой фракции уменьшается с 0.52 до 0.03 мм, т.е. в 17 раз, удельная поверхность при этом увеличивается с 11.5 до 200 м^{-1} .

Для ТТА с геометрическими параметрами диффузор-конфузорного канала, равными $d_d/d_k = 1.4$, и расходом раствора МАР 110 $\text{м}^3/\text{ч}$ минимальный размер частиц составляет 0.17 мм. Снижение расхода раствора МАР приводит к росту размера частиц диспергированной фазы (табл. 6) и, соответственно, к снижению извлечения бутадиена.

Изменение расхода бутан-бутиленовой фракции в виде флегмы в интервале 1.8–36.0 $\text{м}^3/\text{ч}$ не приводит к значимым изменениям размера частиц (табл. 7).

Технологическая схема хемосорбции с использованием трубчатого турбулентного аппарата. В результате вышеприведенного исследования предложена схема смешения углеводородной фракции с раствором МАР, включающая малогабаритный трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции. На действующей технологической установке ОАО “Стерлитамакский нефтехимический завод” предлагается возвращать часть бутан-бутиленовой фракции в качестве орошения в колонну хемосорбции в смеси с поглощающим раствором МАР через трубчатый турбулентный аппарат. Технологическая схема очистки бутан-бутиленовой фракции по изучаемому способу представлена на рис. 2.

Процесс по предлагаемому способу осуществляется следующим образом. В колонне 1 бутулен-бутадиеновая фракция I очищается от тяжелых углеводородов II методом ректификации. Бутулен-бутадиеновая фракция в колонне азеотропной осушки 2 очищается от влаги и метанола III. На стадии очистки от ацетиленовых углеводородов бутулен-бутадиеновая фракция в реакторе гидрирования подвергается каталитическому гидрированию водородом IV.

На стадии хемосорбции бутулен-бутадиеновая фракция I в присутствии поглощающего водно-аммиачного раствора ацетата одновалентной меди V, охлажденного ниже минус 10°C, делится на бутадиен VI, который выводится из колонны 5 в результате десорбции из раствора МАР при 90–95°C, и бутан-бутиленовую фракцию VII.

Часть потока VII в виде флегмы возвращается в колонну хемосорбции 4, предварительно смешиваясь с МАР V в трубчатом турбулентном аппарате 6.

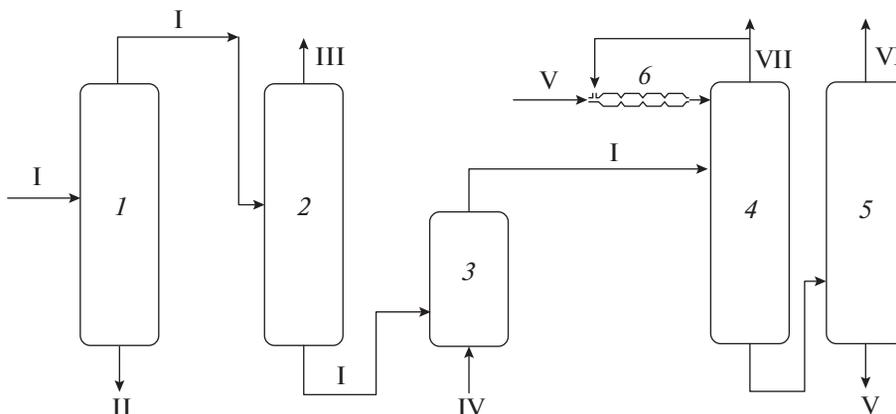


Рис. 2. Схема выделения бутадиеновой фракции и очистки бутан-бутиленовой фракции: I – сырьевой поток в колонну очистки возвратного растворителя, II – углеводороды фракции C₅, III – вода и метанол, IV – водород, V – водно-аммиачный раствор ацетата одновалентной меди, VI – бутадиеновая фракция, VII – бутан-бутиленовая фракция, 1 – колонны ректификации бутулен-бутадиеновой фракции для очистки от влаги и метанола, 3 – реактор гидрирования, 4 – колонна абсорбции, 5 – колонна десорбции, 6 – трубчатый турбулентный аппарат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования показана возможность организации флегмового орошения колонны хемосорбции смесью МАР с бутан-бутиленовой фракцией. Применение трубчатого турбулентного аппарата позволяет получать высокодисперсную систему смешиваемых потоков, повысить сорбционную эффективность колонны.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C мольная концентрация компонентов в МАР, кг-моль/м³
- D размер дисперсных включений, мм
- d диаметр (внутренний), м
- F удельная поверхность дисперсных частиц, мм⁻¹
- G расход МАР, м³/ч
- L длина, м
- N количество диффузор-конфузорных секций
- ΔP перепад давления, МПа
- R расход бутан-бутиленовой фракции на орошение, м³/ч
- x содержание компонентов, мас. %
- γ угол раскрытия диффузора, град

ИНДЕКСЫ

- CAS водно-аммиачный раствор ацетата одновалентной меди
- d диффузор

- in, out входная и выходная секция трубчатого турбулентного аппарата
- k конфузор
- s секция трубчатого турбулентного аппарата

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002.
2. Pavlov O.S., Karsakov S.A., Pavlov S.Yu. Development of processes for C₄ hydrocarbons separation and 1,3-butadiene purification // Theor. Found. Chem. Eng. 2011. V. 45. № 6. P. 669. [Павлов О.С., Карсаков С.А., Павлов С.Ю. Развитие процессов разделения C₄-углеводородов и очистки 1,3-бутадиена // Теор. осн. хим. технол. 2011. Т. 45. № 6. С. 669.]
3. Ахмадиев А.Л., Поникаров С.И. Установка вакуумного дегидрирования углеводородов // Вестн. Казан. технол. унив. 2010. № 7. С. 171.
4. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Л.: Химия, 1986.
5. Насыров И.Ш., Шурупов О.К., Шелудченко В.А., Захаров В.П., Умергалин Т.Г., Шевляков Ф.Б. Оценка влияния состава сырья и технологических параметров отдельных стадий выделения бутадиена-1,3 из бутулен-бутадиеновой фракции методом хемосорбции на расходный коэффициент бутадиена // Башк. хим. ж. 2017. Т. 24. № 4. С. 55.
6. Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Каримов О.Х. Гидрирование бутадиенсодержащих фракций на поверхности палладиевого катализатора // Приволж. научн. вестн. 2012. № 6 (10). С. 6.
7. Ламберов А.А., Ильясов И.Р., Егорова С.Р., Назаров М.В., Гильманов Х.Х., Шатилов В.М. Опытные испытания алюмопалладиевых катализаторов се-

- лективного гидрирования винилацетилена // Катал. пром-сти. 2008. № 5. С. 49.
8. *Тарарыкин А.Г., Невьянцева Л.Н., Баженов Ю.П., Галиева Ф.А., Касьянова Л.З.* Разработка и внедрение в производство катализаторов серии РК220 для селективного гидрирования примесей ацетиленовых углеводородов при очистке бутиленбутадиеновой фракции в процессе получения бутадиена-1,3 // Катал. пром-сти. 2009. № 5. С. 51.
 9. *Куттубаев С.Н., Рахимов М.Н., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Кутепов Б.И.* Исследование эффективности очистки этан-этиленовой фракции пиролиза от ацетиленистых соединений на различных катализаторах // Нефтегазов. дело. 2012. № 4. С. 165.
 10. *Nasyrov I.Sh., Shurupov O.K., Zakharov V.P., Shevlyakov F.B., Bakytov N.B.* Enhancement of the efficiency of selective hydrogenation of acetylene hydrocarbons in the butylene-butadiene fraction during butadiene-1,3 production // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. № 10. P. 905. [*Насыров И.Ш., Шурупов О.К., Захаров В.П., Шевляков Ф.Б., Бакытов Н.Б.* Повышение эффективности селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в бутилен-бутадиеновой фракции при производстве бутадиена-1,3 // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 618.]
 11. *Насыров И.Ш., Шурупов О.К., Захаров В.П., Шевляков Ф.Б., Бакытов Н.Б.* Оценка влияния пропускной способности распределительных насадок водорода на эффективность гидрирования ацетиленовых углеводородов в бутилен-бутадиеновой фракции в производстве бутадиена-1,3 // Вестн. технол. унив. 2017. Т. 20. № 24. С. 78.
 12. *Захаров В.П., Шевляков Ф.Б., Булатова О.Ф., Путилов Е.Ю., Бакытов Н.Б., Шурупов О.К., Насыров И.Ш.* Способ повышения эффективности селективного гидрирования. Патент 2658417 РФ. 2018.
 13. *Насыров И.Ш., Шурупов О.К., Шелудченко В.А., Шевляков Ф.Б., Захаров В.П.* Исследование влияния окислительно-восстановительного потенциала раствора медноаммиачного на его стабильность в процессе выделения бутадиена из фракции C₄ пиролиза углеводородов методом хемосорбции // Хим. пром-сть сегодня. 2017. № 6. С. 16.
 14. *Каеем Д.Х., Умергалин Т.Г., Шевляков Ф.Б., Захаров В.П.* К уменьшению потерь углеводородных компонентов попутных нефтяных газов // Изв. высш. учебн. завед., хим. хим. технол. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 129.
 15. *Данилов Ю.М., Мухаметзянова А.Г., Дьяконов Г.С.* Интенсификация процесса перемешивания в малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратах // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 9. С. 50.
 16. *Захаров В.П., Минскер К.С., Шевляков Ф.Б., Берлин А.А., Алексанян Г.Г., Рытов Б.Л., Коноплев А.А.* Интенсификация газожидкостных процессов в трубчатых турбулентных аппаратах // Ж. прикл. хим. 2004. Т. 77. № 11. С. 1822.
 17. *Tsadkin M.A., Badikova A.D.* Industrial trials of a new-generation contactor for the process of the sulfuric-acid alkylation of isobutane with olefins // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. V. 52. № 2. P. 246. [*Цадкин М.А., Бадикова А.Д.* Промышленные испытания контактора нового поколения для процесса серноокислотного алкилирования изобутана олефинами // Теор. осн. хим. технол. 2018. Т. 52. № 2. С. 225.]
 18. *Шевляков Ф.Б., Умергалин Т.Г., Захаров В.П.* Использование трубчатого турбулентного аппарата в нефтегазовых и химических процессах. Уфа: Башкирский государственный университет, 2018.