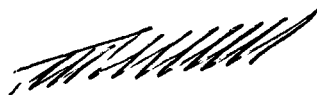


На правах рукописи



Рогов Максим Николаевич

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ МЕТОДОМ ОКСОСИНТЕЗА
ПО НАФТЕНАТНО-ИСПАРИТЕЛЬНОЙ СХЕМЕ**

**Специальность:
02.00.13 -Нефтехимия**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Уфа 2005

Работа выполнена в ГОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной
технический университет и ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Жирнов Борис Семенович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Хабибуллин Раис Рахматуллович
кандидат технических наук
Иванова Людмила Петровна

Ведущая организация: ОАО «ВНИИНефтехим» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «17» ноября 2005 г. в 10-30 часов на заседании
Диссертационного совета Д212.289.01 при ГОУ ВПО Уфимский
государственный нефтяной технический университет по адресу:
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан « 14 » октября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор



А.М. Сыркин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. В производстве кислородсодержащих соединений, таких как альдегиды, спирты, кислоты, эфиры, ангидриды, ведущее место занимают технологии оксосинтеза.

Мощности по производству оксопродуктов в мире в настоящее время оцениваются на уровне 9,2 млн. тонн в год, а мировое производство и потребление оценивается в 8,8 млн. т/год, причем на долю продуктов гидроформилирования пропилена приходится более 82 % производимой продукции или 7,3 млн. т/год.

В основу действующей с 1980 года в ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" технологии оксосинтеза мощностью 170 тыс. т/год бутиловых спиртов положена нафтенатно-испарительная схема процесса.

Технология разработана в ОАО "ВНИИНефтехим" в 1971 году, дорабатывалась по межправительственному соглашению на опытных установках восточногерманского комбината Leuna-Werke.

До 1998 года, фактический расход пропилена на производство 1 т спиртов составил в среднем 759,3 кг/т при проектном значении расхода пропилена 706 кг/т спиртов.

Поэтому, для обеспечения конкурентоспособности выпускаемой продукции, снижения затрат на ее производство и поддержания качества на уровне мировых стандартов, необходимо проведение и внедрение научно-технических разработок, направленных на совершенствование технологии производства.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Совершенствование процесса производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза, снижение себестоимости получаемой продукции, развитие процессов переработки побочных продуктов.

В соответствии с поставленной целью в задачи исследования входило:

- изучение теоретических основ и разработка оптимальной технологии стадий гидроформилирования, декобальтизации, выделения широкой



фракции масляных альдегидов, гидрирования альдегидов и выделения товарных бутиловых спиртов ректификацией, позволяющей упростить технологию за счет замены или исключения растворителя процесса.

- изучение фазовых равновесий и разработка математической модели и расчета на ЭВМ процессов ректификации и абсорбции газовых смесей, получаемых в процессе производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза и переработки кубовых остатков от ректификации бутиловых спиртов.

- проведение исследований по переработке побочных продуктов оксосинтеза: очистка сбросных газов гидроформилирования, совершенствование схемы разделения спиртоэфирных фракций, перспективные пути переработки кубовых остатков от ректификации бутиловых спиртов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Впервые изучено влияние состава растворителя – фракций кубовых продуктов стадии отгонки альдегидов на процесс гидроформилирования пропилена и получение бутиловых спиртов в условиях промышленной установки.

Впервые изучены фазовые равновесия и составлены математические модели расчета на ЭВМ равновесия жидкость-пар для восьми бинарных, двух трехкомпонентных и одной семикомпонентной систем (при атмосферном давлении и под вакуумом), обнаружены азеотропы, данные по которым ранее в литературе опубликованы не были.

Впервые изучена абсорбционная активность по отношению к масляным альдегидам, содержащимся в сбросных газах гидроформилирования, таких потенциальных абсорбентов, как кубовый остаток вакуумного сепаратора от выделения масляных альдегидов из продуктов гидроформилирования и кубовый остаток от выделения бутиловых спиртов из гидрогенизата, предложена технологическая схема реализации данного процесса.

Впервые показана возможность синтеза и выделения товарной 2-этилгексановой кислоты из кубовых остатков ректификации бутиловых спиртов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Большинство разработанных технических решений внедрены на действующем производстве бутиловых спиртов в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», что позволило снизить фактические расходные нормы по пропилену до 700 кг/т товарных бутиловых спиртов.

Полученные данные о влиянии состава растворителя – фракций кубовых продуктов и стабилизация тепловой устойчивости реакторов, позволили:

- исключить проектный растворитель - пентан-гексановую фракцию углеводородов - не только на стадии гидроформилирования, но и из процесса в целом;
- определить уточненные рабочие параметры стадий гидроформилирования и отгонки фракции масляных альдегидов от кубовых продуктов;
- оптимизировать работу стадии гидрирования.

Полученные данные о фазовых равновесиях позволили:

- оптимизировать работу стадии ректификации, повысить и стабилизировать качество выделения товарных бутиловых спиртов на уровне требований технических условий на высший сорт;
- внедрить схему ректификации ранее сжигаемой водно-метанольно-эфирной фракции и получить новый товарный продукт, реализуемый потребителям.

Экономический эффект, полученный от внедрения представленных разработок в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» составляет 80 522 тыс. руб./год.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения работы внедрены на действующей промышленной установке получения бутиловых спиртов в ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Основное содержание и результаты работы докладывались на заседании кафедры химико-технологических процессов в филиале

Уфимского Государственного Технического Университета в г. Салавате, на научно-техническом совете ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», на II международной научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии» (г. Уфа, 2001 г.), на Международном форуме: «Топливо-энергетический комплекс России: Региональные аспекты» (г. Санкт-Петербург, 2003 г.).

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертации опубликовано:

Статей - 5, тезисов докладов - 3, получено 6 патентов на изобретение.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка из 177 наименований публикаций отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 183 страницах машинописного текста, содержит 9 рисунков, 52 таблицы, 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава диссертации посвящена обзору отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации. В главе представлена основная информация по классическому процессу оксосинтеза, развитию технологии реакции гидроформилирования. Изложены основные представления о кинетике реакции, влияние на ее протекание основных технологических факторов. Дано краткое описание действующего производства бутиловых спиртов по нафтенатно-испарительной схеме, рассмотрены ее преимущества по сравнению с остальными возможными вариантами оформления процесса, определены достоинства и недостатки.

Во второй главе приведены и указаны методики анализа образцов проб технологических потоков производства бутиловых спиртов, лабораторных опытов и изучения фазовых равновесий используемые при выполнении настоящей работы.

Учитывая, что исследуемые продуктовые смеси содержат значительное количество компонентов различного класса (альдегиды, спирты, простые и сложные эфиры, ацетали, кислоты, углеводороды, воду и прочее), многие из

которых образуют между собой азеотропы, в настоящей работе исследование ректификации и абсорбции продуктов оксосинтеза осуществлялось как расчетными методами на ЭВМ, так и путем опытных пробегов на ректификационных установках периодического и непрерывного действия.

Экспериментальные исследования разделения катализаторов масляных альдегидов, гидрогенизаторов бутиловых спиртов, кубовых остатков производства бутиловых спиртов, абсорбции масляных альдегидов из сдувок сепаратора низкого давления, осуществлялось на лабораторных колоннах эффективностью до 50 теоретических тарелок с внутренним диаметром 30-50 мм, оснащенных спиральной металлической насадкой А.И.Левина, а также вакуумной регулируемой насадкой фирмы «Зульцер».

Экспериментальные исследования фазового равновесия жидкость—пар осуществляли на приборе циркуляционного типа конструкции И.Н. Бушмакина, соединенным с моностабилизирующей установкой. Анализ равновесного состава пара осуществляли после его предварительной конденсации в приемнике прибора методом газо-жидкостной хроматографии.

В третьей главе диссертации представлены экспериментальные данные по фазовым равновесиям в исследуемых системах компонентов производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза, так как для ряда ключевых систем такие данные в литературе отсутствуют, а осуществлять корректное математическое моделирование фазового равновесия жидкость—пар на основе только имеющихся в литературе данных равновесия жидкость—пар не представляется возможным.

Были изучены фазовые равновесия и составлены математические модели расчета на ЭВМ равновесия жидкость—пар в следующих системах, данные по которым ранее в литературе опубликованы не были:

Бинарные системы: метанол—изомасляный альдегид, метанол—*n*-масляный альдегид, бутилбутират—2-этилгексанол, 2-этилгексанол—диизобутилизобутираль - равновесие исследовано при атмосферном давлении.

Бинарные системы: изобутиловый спирт—бутилбутениловый эфир, н-бутиловый спирт—бутилбутениловый эфир, изобутиловый спирт—дибутиловый эфир и н-бутиловый спирт—дибутиловый эфир - равновесие исследовано при атмосферном давлении и давлении 100 мм рт. ст.

Трехкомпонентные системы: метанол—изомасляный альдегид—н-масляный альдегид, изобутиловый спирт—н-бутиловый спирт—бутилбутениловый эфир (последняя система исследовалась при атмосферном давлении и 100 мм рт. ст.). В трехкомпонентных системах: метанол—изомасляный альдегид—вода, метанол—н-масляный альдегид—вода, изобутиловый спирт—н-бутиловый спирт—бутилбутениловый эфир, изобутиловый спирт—н-бутиловый спирт—дибутиловый эфир тройные азеотропы отсутствуют.

Изучена семикомпонентная система: метанол—изомасляный альдегид—н-масляный альдегид—вода—изобутиловый спирт—н-бутиловый спирт—изооктан.

Полученные экспериментальные данные по равновесию жидкость—пар использовались для расчета параметров NRTL-уравнения, которое считается наиболее точным для описания равновесия жидкость—пар и жидкость—жидкость—пар для систем, включающих воду, альдегиды, спирты, эфиры и кислоты.

На базе рассчитанных параметров NRTL-уравнения разработана математическая модель ректификации смесей производства масляных альдегидов и бутиловых спиртов оксосинтезом и 2-этилгексановой кислоты, полученной из кубовых продуктов ректификации бутанолов. Опытные пробеги на пилотной и промышленной установках показали высокую точность составленной модели.

В табл. 1 приведены данные о составе и температуре кипения обнаруженных азеотропов.

Таблица 1 - Состав и температура кипения исследованных азеотропов

Название системы	Давление, мм рт. ст.	Концентрация компонента, %масс		Т _{кип} , °С
		1	2	
Метанол(1)—изомасляный альдегид(2)	760	40,0	60,0	62,7
Метанол(1)—н-масляный альдегид(2)	760	74,3	25,7	64,0
Н-бутанол(1)—дибутиловый эфир(2)	760	88,0	12,0	116,6
Н-бутанол(1)—дибутиловый эфир(2)	100	57,2	42,8	66,9
Изобутанол (1)—дибутиловый эфир (2)	760	неазеотропна		
Изобутанол(1)—дибутиловый эфир(2)	100	76,8	23,2	60,9
Н-бутанол (1)—бутилбутениловый эфир(2)	760	83,1	16,9	116,8
Н-бутанол(1)—бутилбутениловый эфир(2)	100	66,7	33,3	66,2
Изобутанол(1)—бутилбутениловый эфир(2)	760	неазеотропна		
Изобутанол(1)—бутилбутениловый эфир(2)	100	79,6	20,4	60,2

В четвертой главе диссертации представлен подробный постадийный анализ работы установок производства бутиловых спиртов, выявлена лимитирующая стадия процесса, определены недостатки действующей технологии, разработаны и рекомендованы технические решения для их устранения.

При проектировании установок окисрования, работающих по нафтенатно-испарительной схеме, из-за отсутствия опыта промышленной эксплуатации, не все узлы установки окисрования были выполнены в оптимальной комплектации и конструкторском оформлении:

- теплосъем реакторов гидроформилирования осуществлялся трубками Фильда простейшей конструкции;
- узел теплосъема реакторов гидроформилирования укомплектован недостаточно мощными насосами;
- не учтено осадкообразование в сепараторах С-301;
- при выборе конструкции сепараторов С-301 и С-302 не учтено качество образующегося кубового продукта по содержанию в нем кобальта и активных примесей, влияющих на стадию окисрования.

В табл. 2 приведены для сравнения основные показатели работы производства бутиловых спиртов в различные периоды эксплуатации.

Обследование работы установки показало, что лимитирующей технологической стадией процесса является стадия отгонки широкой

фракции масляных альдегидов от кубовых продуктов реакции, содержащих соли кобальта.

Таблица 2 – Основные технологические параметры и характеристики работы стадии гидроформилирования в различные периоды в сравнении с проектными данными.

№ п/п	Наименование параметра	Значение параметра			
		Даты обследований установок			
		Проект	1984 г.	1997 г.	2004 г.
1.	Расход пропилена, м ³ /час, не более	16	13,9–17,9	16-17	16-17
2.	Расход синтез-газа, нм ³ /час, не более	9700	11600- -11950	12300- -13100	11700- 12500
3.	Молярное соотношение СО : Н ₂	1 : :(1 –1,1)	1 : :(1,0– 1,18)	1 : :(1,3-1,38)	1 : :(1 –1,1)
4.	Расход растворителя, м ³ /час, не более	6,2	5,4–6,0	3,0	-
5.	Расход катализаторного раствора, м ³ /час, не более	2,4	2,8-3,0	2,3	2,3-3,5
6.	Концентрация кобальта в растворе, % масс. на металл	Не менее 1,32	0,48-0,76	0,4-0,6	0,6-1,0
7.	Концентрация кобальта в зоне реакции, % масс. на металл	0,08-0,15	0,07-0,09	0,03-0,08	0,10-0,15
8.	Температура в реакторе Р-102, °С	125–150	128–133	120–124	115–124
9.	Температура в реакторе Р-103, °С	125–150	139–143	145–150	132-139
10.	Сдвиги газов из Е-101, нм ³ /час, не более	1100	770–950	1400– 1800	500-1000
11.	Концентрация СО в сдвухах Е-101, % об.	30–35	31–48	23-29	31-38
12.	Сдвиги газов из Е-102, нм ³ /час, не более	1600	1350	1800– 2000	800-1300
13.	Концентрация пропилена в сдвухах Е-102, % об.	не менее 3,0	3–13	0,4–1,5	3-8
14.	Выработка спиртов, т/год	170 000	115 150	131 872	171922
15.	Норма расхода пропилена, кг/т спиртов	706	760	759	700
16.	Норма расхода синтез-газа, нм ³ /т спирта	946	1150	1250	1134

Разделение указанных компонентов осуществляется в двух последовательно соединенных отгонных аппаратах – сначала двухступенчатое однократное испарение в атмосферном сепараторе С-301, а затем однократное испарение в вакуумном сепараторе С-302. Технологическая схема стадии отгонки и конструкции сепаратора С-301 представлены на рис.1. В условиях работы атмосферного сепаратора С-301 в

кубовой жидкости происходило интенсивное образование нерастворимых соединений кобальта и выпадение осадков, что приводило к накоплению осадков в кубовых секциях сепаратора, забивкам трубопроводов и остановке стадии

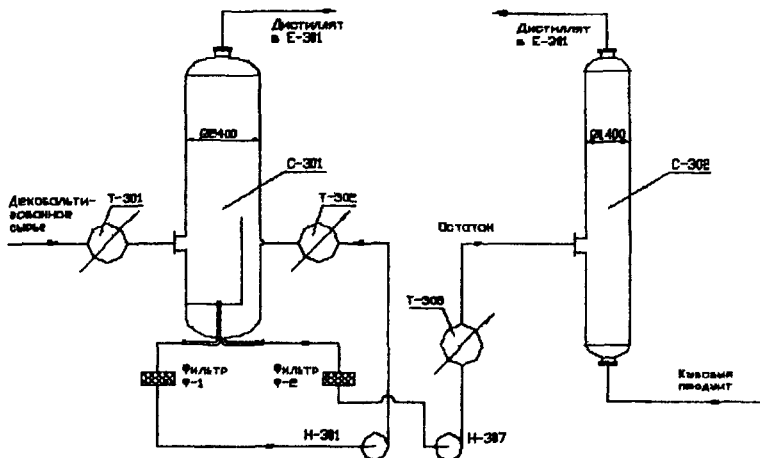


Рис 1 Технологическая смена стадии отгонки альдегидного продукта и ввода впереходной С-301

Потери кобальта от выпадения осадков были настолько велики, что не позволяли поддерживать заданную концентрацию катализатора на входе в процесс даже за счет подпитки свежим раствором нафтената кобальта.

Из уравнения скорости процесса гидроформилирования:

$$r = k \cdot C_{\text{олеф}} \cdot C_{\text{Co}} \cdot w_0,$$

$$\text{где } w_0 \approx A \cdot p_{\text{H}_2} / p_{\text{CO}} \text{ и } A \gg 1,$$

следует, что при постоянном массовом расходе пропилена в процесс и постоянной, но уже пониженной концентрации катализатора (т.е. концентрации пропилена $C_{\text{олеф}}$ и катализатора C_{Co} – константы), повлиять на скорость реакции для сохранения производительности процесса возможно только изменением температуры (k) и парциального давления водорода (w_0). Поэтому стадии гидроформилирования были переведены на работу с более низкой концентрацией катализатора в зоне реакции при соответствующем

увеличении температуры в реакторах Р-102 и Р-103 и повышении доли водорода в составе синтез-газа. Однако длительный период эксплуатации производства на выбранных режимах показал, что работа стадии гидроформилирования характеризуется низкой эффективностью и завышенными расходными показателями (табл.2).

В сложившейся ситуации представилось логичным рассмотреть возможность усовершенствования стадии гидроформилирования действующего производства таким образом, чтобы отмеченные выше константы, представленные в уравнении скорости реакции, можно было перевести в регулируемые переменные величины.

Такой подход к поискам возможности влиять на процесс следовал из необходимости замены постороннего углеводородного растворителя - ПГФ, который существенным образом влиял на себестоимость выпускаемых спиртов. Наиболее рациональным решением поставленной проблемы следует признать замену применяемого проектного растворителя, приблизительно равным количеством циркулирующих кубовых продуктов реакции. Поскольку циркулирующие кубовые продукты содержат в себе растворенные соли кобальта – предшественника карбониллов кобальта, предложенный подход позволяет решить сразу две проблемы:

- исключить из процесса посторонний растворитель ПГФ, оказывающий заметное влияние на себестоимость производства;
- получить возможность управления скоростью реакции гидроформилирования путем варьирования концентрации катализатора в зоне реакции в необходимых интервалах и влиять на параметры процесса окисления и показатели работы производства в целом.

В табл. 3 приведены результаты исследований по гидроформилированию пропилена в растворителе - кубовый продукт из сепаратора С-302 (КС-302) с температурой начала кипения - 240 °С.

Из представленных в табл. 3 данных следует, что использование в качестве растворителя процесса собственного кубового продукта в

количестве до 40% масс., не оказывает существенного влияния на селективность процесса гидроформилирования пропилена.

Таблица 3 - Влияние массовой доли растворителя на гидроформилирование пропилена.

Условия опыта: давление - 26,0-27,0 МПа; температура - 130-140 °С; соотношение СО: Н₂ = 1: 1,1; массовая доля кобальта в реакционной смеси ~ 0,1% мас.; растворитель - кубовый продукт с температурой начала кипения - 240 °С (в пересчете на атмосферное давление).

№ п/п	Соотношение кубовый продукт : пропилен	Конверсия пропилена, %	Селективность (по альдегидам и спиртам), %
1	40:60	96,0	87,0
2	35:65	95,0	86,7
3	20:80	95,0	86,5
4	35:65 *)	96,0	86,5

*) - растворитель – смесь кубового продукта и пентан-гексановой фракции в соотношении 2:5 (соответствует регламентным нормам).

На основании выполненных лабораторных исследований был проведено несколько опытно-промышленных пробегов на установках производства бутиловых спиртов с использованием в качестве растворителя процесса кубовых продуктов стадии отгонки широкой фракции альдегидов.

В результате проведенных исследований было рекомендовано изменить внутреннюю конструкцию сепаратора С-301, технологическую обвязку отгонных аппаратов стадии и некоторые технологические параметры стадии, в том числе: удалить перегородку в кубовой части сепаратора С-301, за счет циркуляции объединенной кубовой жидкости повысить температуру отгонки, увеличить вакуум и кислотность кубовой жидкости в сепараторе С-302. Принципиальная технологическая схема стадии отгонки альдегидного продукта после реконструкции представлена на рис.2. В период проведения опытных пробегов проводились необходимые корректировки расхода нового растворителя процесса и технологических режимов стадии гидроформилирования с целью их оптимизации. Проведенная реконструкция стадии отгонки позволила заметно снизить количество выпадающих осадков, увеличить концентрацию кобальта в циркулирующем растворе катализатора и улучшить работу реакторов гидроформилирования Р-102 и Р-103.

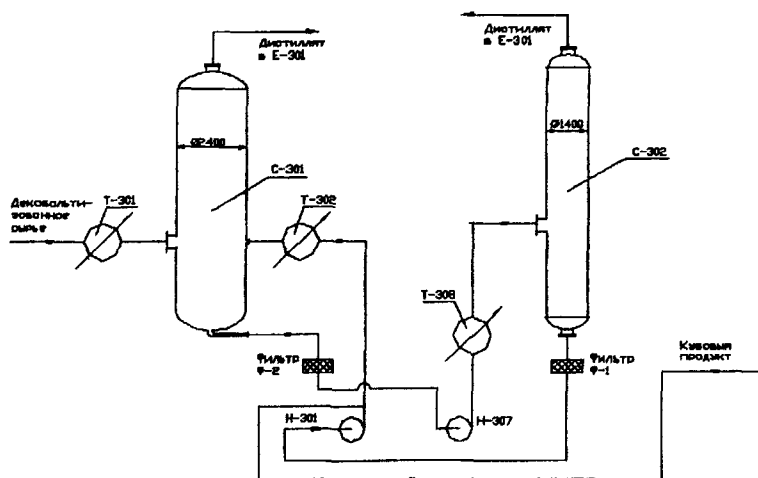


Рис.2 Модернизованная технологическая схема отгонки альдегидного продукта и осевое рефлюксированное сепараторное С-301

Гидрирование. При проведении опытных пробегов по замене растворителя ППФ было также выполнено обследование стадии гидрирования альдегидного продукта в бутиловые спирты. Результаты обследования показали, что замена растворителя ППФ на кубовые продукты не оказывает влияния на результаты работы стадии гидрирования.

Наряду с целевыми альдегидами со стадии отгонки на гидрирование поступает определенное количество побочных продуктов, таких как простые насыщенные и ненасыщенные эфиры, сложные эфиры, альдоли, ацетали, циклические и линейные продукты димеризации и тримеризации альдегидов и т.д. Количество этих продуктов может достигать 20 % от общей массы полученных альдегидов. Наличие примесей ацеталей в получаемых продуктах гидрирования приводит к усложнению последующего разделения бутиловых спиртов. При ректификации ацетали разлагаются с образованием изомерных непредельных простых дибутиловых эфиров, например, образуется н-бутил-н-бутениловый эфир - наиболее трудноотделимая примесь н-бутанола, ухудшающая качество товарного спирта по показателю «бромное число».

Учитывая известные условия протекания равновесных реакций образования ацеталей и разложения их, в том числе в непредельные простые эфиры, очевидным было предположение, что в условиях стадии гидрирования при добавлении в сырье гидрирования небольшого количества воды следует ожидать увеличения степени превращения ацеталей и непредельных эфиров в целевые спирты. Однако для применяемого катализатора не были известны результаты его стабильности при работе с обводненным сырьем. Для процессов жидкофазного гидрирования обводнение сырья обычно приводит к сокращению сроков службы катализатора.

Анализируя данные, полученные при проведении пробеге без растворителя ПГФ при гидрировании широкой фракции альдегидов и возвратной фракции колонны К-303 на обводненном сырье, был сделан вывод, что положительный эффект водной добавки наблюдается при содержании воды не менее 3 % мас. В этих условиях наблюдается снижение концентрации ацеталей и суммы эфиров более чем в два раза, не изменяется концентрация бутил-бутилового эфира и в 3-4 раза снижается прирост дибутилового эфира. При этом срок службы применяемого алюмо-цинк-хромового катализатора до перегрузки, после исключения растворителя ПГФ, увеличился с одного года до двух лет.

Ректификация. При работе установки с растворителем ПГФ на стадии ректификации гидрогенизата в колонне К-301 образуется дистиллятная фракция, которая расслаивается на водно-метанольную фазу, направляемую на сжигание, и углеводородную, содержащую ПГФ с примесями альдегидов и спиртов, рециркулируемую в процесс (рис.3).

При исключении ПГФ, расслаивания дистиллята колонны К-301 либо не происходит, либо оно таково, что концентрация метанола в равновесных фазах отличается незначительно. Выводимая по верху колонны метанольная «головка» содержит 70-80 % целевых органических продуктов. При проектной производительности 170 тыс. т/год спиртов вырабатывается 10-20

тыс. т/год «головки». Переработка метанольной «головки» проектом производства бутиловых спиртов не предусмотрена, а ее сжигание при таком составе и количестве экономически нецелесообразно.

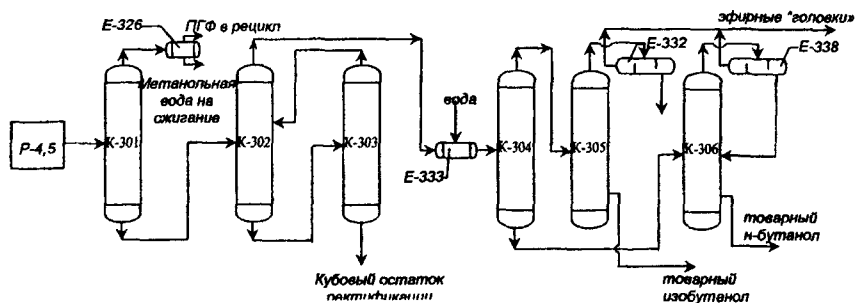


Рис.3. Принципиальная схема ректификации с использованием ПГФ.

В связи с этим в схему ректификации введена дополнительная колонна K-307-IV для обезметаноливания дистиллятов колонн K-301 (рис.4), в качестве которой использована одна из существующих колонн очистки сточных вод.

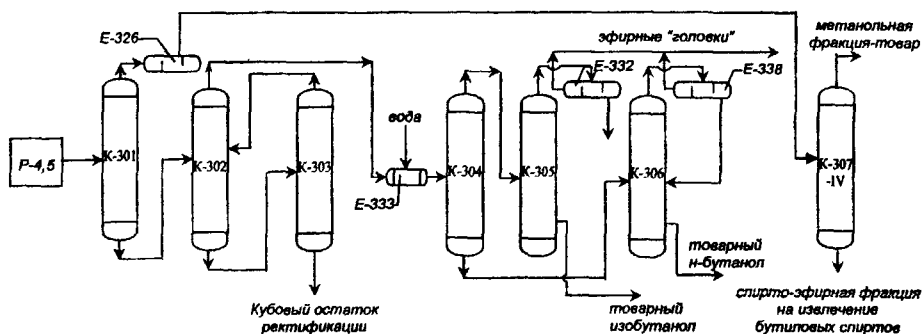


Рис.4. Принципиальная схема ректификации без ПГФ.

Метанольная «головка» с верха колонны K-301 направляется в питание колонны K-307-IV, по верху которой выделяют товарную обезвоженную метанольную фракцию, а по низу — обезметанолённую спирто-эфирную фракцию, рециркулируемую в процесс.

Таким образом, в результате внедрения разработанных в настоящей работе рекомендаций, а именно:

- исключение растворителя ПГФ из процесса;
- увеличение эффективности теплосъема в реакторе Р-102 (на одной очереди процесса);
- корректировка режимных параметров гидроформилирования, в т.ч.:
снижение температуры в реакторах, уменьшение расхода синтез-газа, изменение соотношения $\text{CO} : \text{H}_2$ в синтез-газе, увеличение концентрации кобальтового катализатора;
- изменение конструкции атмосферного сепаратора С-301 и технологической обвязки аппаратов стадии отгонки альдегидной фракции;
- корректировка состава сырья стадии гидрирования (содержание воды в сырье в интервале 3-6 % масс.);
- корректировка режимных параметров колонн К-301 стадии ректификации спиртов;
- введение дополнительной колонны К-307-IV в схему ректификации гидрогенизата бутиловых спиртов для выделения метанольно-альдегидной фракции,

позволила в период с 1998 г. по 2004 г. снизить расходную норму по пропилену с 759.3 кг/т до 700 кг/т бутиловых спиртов. Более полное внедрение разработанных рекомендаций позволит дополнительно снизить расход пропилена ~ на 20 кг/т.

В пятой главе диссертационной работы определены возможные пути переработки побочных продуктов производства бутиловых спиртов.

Утилизация газовых сдувок. Обследование работы блоков гидроформилирования показало, что сбросный газ сепаратора низкого давления Е-102 содержит значительное количество масляных альдегидов, до 200 г/м^3 , что соответствует потере примерно 5 тыс. т/год товарной продукции.

В рамках настоящей работы изучено выделение масляных альдегидов из сбросных газов методом абсорбции. В качестве абсорбента испытывались следующие продукты производства бутиловых спиртов:

- кубовый остаток вакуумного сепаратора от выделения масляных альдегидов из продукта гидроформилирования;
- кубовый остаток от выделения бутиловых спиртов из гидрогенизата.

В табл. 6 представлены сравнительные данные по эффективности указанных абсорбентов при абсорбции масляных альдегидов из сбросных газов гидроформилирования.

Данные табл. 6 позволяют сделать вывод, что наиболее эффективным из изученных абсорбентов масляных альдегидов из сбросного газа сепаратора низкого давления является кубовый остаток вакуумного сепаратора стадии отгонки масляных альдегидов. Указанный растворитель является наиболее дешевым абсорбентом, поскольку в настоящее время его направляют на извлечение из него кобальта и далее в печь на сжигание.

Таблица 6 - Сравнительная эффективность абсорбентов для извлечения масляных альдегидов из сбросных газов

Условия: давление 1,0 МПа, эффективная температура абсорбции 40°C, Состав газа, % мас.: водород — 1,77; двуокись углерода — 15,05; азот — 1,8; кислород — 0,24; метан — 5,11; СО — 46,487; пропилен — 6,21; пропан — 4,59; масляные альдегиды — 18,72; кобальт — 0,023; средняя молярная масса газа 27 кг/кмоль, плотность при нормальных условиях 1,101 кг/м³.

Применяемый абсорбент	Эффективность абсорбера т.т.	Массовое соотношение абсорбент : сбросный газ	Степень извлечения масляных альдегидов, % масс.
Кубовый остаток вакуумного сепаратора стадии отгонки масляных альдегидов	20	4 : 1	83,4
Кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов	20	4 : 1	67,5
Кубовый остаток вакуумного сепаратора стадии отгонки масляных альдегидов	10	8 : 1	75,5
Кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов	10	8 : 1	62,1

Принципиальная технологическая схема установки абсорбции приведена на рис.5.

Переработка кубовых остатков от ректификации бутиловых спиртов. В настоящее время на установке производства бутиловых спиртов в качестве побочного продукта образуется 20–22 тыс. т/год кубового остатка от

ректификации бутиловых спиртов, который содержит 50-60 % изомерных 2-этилгексановых спиртов, в том числе: предельных изомеров - 25-35 и непредельных изомеров - 25-40, а также примеси альдегидов и спиртов C_4 - C_7 ; простых и сложных эфиров C_8 , ацеталей C_{12} и других компонентов.

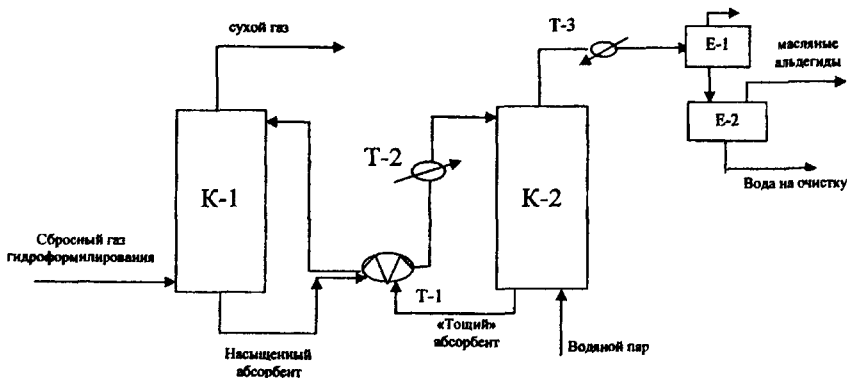


Рис.5. Принципиальная технологическая схема блока абсорбции спиртов и альдегидов из газовых сдувок.

Одним из возможных вариантов квалифицированной утилизации этого кубового остатка является его использование в качестве сырья для производства 2-этилгексановой кислоты.

Экспериментально установлено, что при температуре 200–360°C, атмосферном давлении в присутствии водорода на медьсодержащем катализаторе присутствующие в кубовом остатке предельные спирты C_8 дегидрируются, а непредельные спирты C_8 превращаются (изомеризуются), в предельные альдегиды C_8 . Поскольку в кубовом остатке в основном содержится 2-этилгексанол и изомерные 2-этилгексенолы, основным продуктом указанных превращений является предельный альдегид C_8 — 2-этилгексанааль.

Продукт окисления 2-этилгексаналя — 2-этилгексановая кислота производится практически всеми крупнейшими производителями оксопродуктов в мире.

Процесс получения 2-этилгексановой кислоты из кубового остатка от ректификации бутиловых спиртов включает следующие стадии:

- выделение из кубового остатка вакуумной ректификацией фракции спиртов C_8 с концентрацией спиртов C_8 не ниже 85 % масс.;
- каталитическую переработку «узкой» фракции на медьсодержащем катализаторе в паровой фазе при атмосферном давлении и температуре 200–360°C;
- выделение из полученного катализата концентрата 2-этилгексаналя;
- окисление концентрата 2-этилгексаналя кислородом воздуха при давлении 0,1–1,0 МПа и температуре 40–50 °C;
- выделение из полученного оксидата товарной 2-этилгексановой кислоты вакуумной ректификацией.

Для расчета ректификации «узкой» фракции из кубового остатка была выбрана следующая модельная система, достаточно полно представляющая основные группы компонентов, присутствующих в реальном кубовом остатке, % масс.: вода — 0,05; н-бутиловый спирт — 2,82; 2-метилгексанол — 3,58; изобутилбутират — 1,32; н-бутилбутират — 8,58; 2-этилгексен-1-ол — 19,41; 2-этилгексен-2-ол-1 — 18,19; 2-этил-4-метилпентанол — 4,12; 2-этилгексанол — 22,28; диизобутилизобутираль — 7,83; дибутилбутираль — 7,29; моногликолевый эфир изомасляной кислоты — 4,53.

Диизобутираль моделирует три изомера ацеталей C_{12} , выкипающих в интервале 195–215°C, дибутилбутираль — три изомера ацеталей C_{12} , выкипающих в интервале 220–245°C.

С помощью параметров NRTL-уравнения, полученных обработкой экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость—пар, изложенных в главе 3 диссертации, были проведены расчеты периодической ректификации кубового остатка от ректификации бутиловых спиртов. Вычисленные параметры разделения: остаточное давление, эффективность колонны, флегмовое число, позволяют выделять из кубового остатка фракцию спиртов, содержащую 90–92 % мас. спиртов C_8 с выходом 93–95 % от потенциала.

Расчеты на ЭВМ, а также разгонки на пилотной ректификационной колонне эффективностью 30 т.т. показали, что фракция спиртов C_8 требуемого качества и выхода может быть выделена на колонне эффективностью 25 т.т. при остаточном давлении верха 100–200 мм рт. ст.

Выделенную фракцию подвергали каталитическому превращению при атмосферном давлении в присутствии водорода на гетерогенном медьсодержащем катализаторе при температуре 270°C и объемной скорости $0,5 \text{ час}^{-1}$.

Из полученного катализата на колонне эффективностью 35 т.т. и давлении верха колонны 60 мм рт. ст. была выделена фракция альдегида C_8 - 2-этилгексаналя, чистотой 82,8 % масс. и с выходом от потенциального содержания в катализате 95,5 % мас.

Фракцию альдегида C_8 подвергали окислению кислородом воздуха при температуре 45°C и давлении 0,35 МПа.

Из полученного оксидата на колонне эффективностью 30 т.т. при давлении верха 35 мм рт. ст. выделена 2-этилгексановая кислота чистотой 99,5 % мас. с выходом от потенциального содержания в оксидате 97,2 % мас.

В результате проведенных лабораторных исследований был наработан образец 2-этилгексановой кислоты в количестве 489 г с выходом от потенциального содержания спиртов C_8 в исходном кубовом продукте 71%масс. с показателями качества, полностью соответствующими лучшим мировым аналогам.

Выводы.

По результатам данной диссертационной работы можно сделать следующие выводы.

1. Разработано и внедрено в промышленном масштабе направление совершенствования производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза.
2. Выполнено экспериментальное исследование равновесия жидкость-пар в восьми бинарных, двух трехкомпонентных и одной семикомпонентной системах, данные по которым ранее в литературе опубликованы не были.

Обнаружены неизвестные ранее азеотропы; составлены математические модели исследованных систем.

Изученные модельные системы состоят из компонентов, которые являются ключевыми для разделения реальных смесей производства бутиловых спиртов оксосинтезом и 2-этилгексановой кислоты из кубового остатка от ректификации бутиловых спиртов.

3. Изучены, проведены исследования и описаны возможные направления по переработке побочных продуктов оксосинтеза: очистка сбросных газов гидроформилирования, совершенствование схемы разделения спирто-эфирных фракций, переработка кубовых остатков от ректификации бутиловых спиртов.

4. Изучено влияние растворителя (пентан-гексановой фракции (ПГФ)) на процесс гидроформилирования пропилена в условиях промышленной установки и разработана измененная технологическая схема и параметры процесса стадий гидроформилирования, декобальтизации и выделения широкой фракции масляных альдегидов, гидрирования и выделения товарных бутиловых спиртов ректификацией для исключения ПГФ при производстве бутиловых спиртов.

5. Впервые обнаружено аномальное изменение растворимости солей кобальта в зависимости от температуры в условиях промышленной стадии выделения широкой фракции масляных альдегидов.

6. На основании представленных данных планируется продолжение работы по промышленному внедрению представленных разработок.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях.

1. Рогов М.Н., Сабылин И.И., Хворов А.П. Исследование равновесия жидкость—пар в системе изобутиловый спирт—н-бутиловый спирт—бутилбутениловый эфир, азеотропии и ректификации в системах бутиловые спирты—бутилбутениловый эфир—вода. //Журнал прикладной химии.- 2003.- т. 73, в. 9, с. 1439-1444.

2. Рогов М.Н., Кошелев Ю.А., Белоклокова Т.М., Сабылин И.И., Хворов А.П., Бондаренко Ю.В. Совершенствование схемы выделения бутиловых спиртов из гидрогенизата без растворителя (пентан-гексановой фракции). //Нефтепереработка и нефтехимия.-2003.- №10, с. 42-46.

3. Рогов М.Н., Кошелев Ю.А., Белоклокова Т.М., Сабылин И.И., Сысоева Г.В., Федорова Т.А., Хворов А.П. Сравнительный анализ работы стадии гидроформилирования пропилена при замене растворителя (пентан-гексановой фракции) на кубовые остатки. //Нефтепереработка и нефтехимия.-2003.- № 10, с. 38-42.

4. Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Жилиев Н.П., Хворов А.П., Федорова Т.А., Хворова Е.П., Сабылин И.И. Перспективы развития новых технологий получения различной товарной продукции на основе бутиловых спиртов и отходов его производства. // Нефтепереработка и нефтехимия.-2003.- №10, с. 46-48.

5. Бондаренко Ю.В., Кухаренок И.С., Рогов М.Н., Сабылин И.И., Степанова Э.И., Хворов А.П. Совершенствование стадии ректификации производства бутиловых спиртов. //Процессы нефтепереработки и нефтехимии: Сборник научных трудов к 75-летию Всесоюзного научно-исследовательского института нефтехимических процессов. – СПб.; ГИОРД, 2005, с. 206-215.

6. Рогов М.Н., Жирнов Б.С., Хворов А.П. Способ предотвращения отложения кобальтсодержащего шлама на стадии отгонки производства бутиловых спиртов. //Тез. док. II Международной научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии».-Уфа, 2001, с. 143-144.

7. Рогов М.Н., Жирнов Б.С., Хворов А.П. Пути совершенствования производства бутиловых спиртов. //Тез. док. II Международной научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии».-Уфа, 2001, с. 142.

8. Рогов М.Н., Хворов А.П., Сабылин И.И. Решение вопросов по повышению эффективности работы производства бутиловых спиртов. //Тез. док. Международного форума: «Топливо-энергетический комплекс России: Региональные аспекты».- СПб., 2003, с. 155-156.

9. Рогов М.Н., Сабылин И.И., Хворов А.П. Способ выделения изобутилового и н-бутилового спиртов из спирто-эфирных фракций производства бутиловых спиртов оксосинтеза. //Патент РФ № 2213086, БИ № 27, 2003 г.

10. Рогов М.Н., Рахимов Х.Х., Жияев Н.П., Кошелев Ю.А., Степанцов В.И., Хворов А.П., Сабылин И.И., Хворова Е.П. Способ выделения метанольно-альдегидной фракции производства бутиловых спиртов. //Патент РФ № 2254321, БИ № 17, 2005 г.

11. Рогов М.Н., Жияев Н.П., Кошелев Ю.А., Ишмияров М.Х., Метельский В.М., Куценко Н.А., Степанцов В.И., Хворова Е.П., Ластовкин Г.А., Сабылин И.И., Хворов А.П. Способ разделения продукта гидроформилирования пропилена. //Патент РФ № 2254323, БИ № 17, 2005 г.

12. Рогов М.Н., Рахимов Х.Х., Елин О.Л., Ишмияров М.Х., Жияев Н.П., Кошелев Ю.А., Метельский В.М., Куценко Н.А., Степанцов В.И., Хворов А.П., Сабылин И.И., Хворова Е.П., Федорова Т.П. Способ получения концентрата масляных альдегидов. //Патент РФ № 2258059, БИ № 22, 2005 г.

13. Рогов М.Н., Рахимов Х.Х., Елин О.Л., Ишмияров М.Х., Ферлюдин Ю.П., Жияев Н.П., Кошелев Ю.А., Метельский В.М., Куценко Н.А., Степанцов В.И., Хворов А.П., Сабылин И.И., Хворова Е.П. Способ получения бутиловых спиртов. //Патент РФ № 2259345, БИ № 24, 2005 г.

14. Рахимов М.Н., Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Баулин О.А., Чистов О.И. Композиция жидкого топлива.// Патент РФ № 2254357, БИ №17, 2005 г.

Подписано в печать 6.10.2005 г. Бумага писчая. Формат 60×84 1/16.
Печать трафаретная. Печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ 757Р.

Типография ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»,
453256, Республика Башкортостан, г. Салават,
ул. Молодогвардейцев, 30.