Шурупов Олег Константинович. Совершенствование технологии выделения бутадиена-1,3 из бутадиенсодержащих фракций методом хемосорбции: диссертация ... кандидата Технических наук: 02.00.13 / Шурупов Олег Константинович;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»], 2020

российской федерации

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования

«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи

ШУРУПОВ ОЛЕГ КОНСТАНТИНОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ**

**БУТАДИЕНА-1,3 ИЗ БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИИ**

**МЕТОДОМ ХЕМОСОРБЦИИ**

Специальность 02.00Л 3 - Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

доктор технических наук, профессор

Научный руководитель:

Умергалин Талгат Галеевич

Уфа-2019

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

С.

[ВВЕДЕНИЕ 4](#bookmark1)

1. [АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ БУТАДИЕНА-1,3 11](#bookmark3)
	1. [Получение и применение бутадиена 11](#bookmark4)
	2. [Способы очистки и выделения бутадиена 14](#bookmark8)
	3. [Г идрирование ацетиленовых углеводородов 25](#bookmark11)
	4. Способы регенерации водно-аммиачного раствора ацетата

одновалентной меди 30

1. [МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ 33](#bookmark16)
	1. Методика определения массовой доли углеводородов С1 - С5 во

[фракции С4 33](#bookmark18)

* 1. Методика определения насыщаемости медно-аммиачного раствора

[углеводородами С4 36](#bookmark21)

* 1. Методика определения содержания меди (I) и суммы меди (I) и (II) в

[медно-аммиачном растворе 37](#bookmark24)

* 1. [Методика определение времени расслаивания углеводородов и медно­аммиачного раствора 40](#bookmark28)
	2. [Измерение пропускной способности газо-распределительных насадок... 41](#bookmark29)
1. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ

АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ МЕДНО-АММИАЧНОГО РАСТВОРА 42

* 1. Схема технологических узлов производства бутадиена, выделяемого

[хемосорбцией 42](#bookmark31)

* 1. Селективное гидрирование ацетиленовых углеводородов в бутилен-

бутадиеновой фракции 44

* 1. [Влияние окислительно-восстановительного потенциала медно­аммиачного раствора на его стабильность 54](#bookmark33)
	2. Регенерация водно-аммиачного раствора ацетата одновалентной меди.. 68
1. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ КОЛОННЫ

[ХЕМОСОРБЦИИ 77](#bookmark39)

* 1. Орошение колонны хемосорбции смесью бутан-бутиленовой фракции

и медно-аммиачного раствора 78

* 1. [Совершенствование схемы десорбции бутадиена 84](#bookmark42)
1. АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ

ПРОИЗВОДСТВА БУТАДИЕНА 91

* 1. Влияния состава сырья и технологических параметров производства

бутадиена на расходный коэффициент бутадиена 92

* 1. Программный комплекс расчета расходного коэффициента бутадиена-
1. 103

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 108](#bookmark51)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 110](#bookmark52)

Приложение 1. Измерение пропускной способности газораспределительных

насадок 123

[Приложение 2. Справки о внедрении разработок в производство 128](#bookmark54)

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы и степень ее разработанности.**

Бутадиен-1,3 (бутадиен) является основным диеновым мономером для производства синтетических каучуков и термоэластопластов. Одним из промышленных способов выделения бутадиена из бутадиенсодержащих фракций пиролиза углеводородов - бутилен-бутадиеновой фракции (ББФ) - является хемосорбция. Сырьем для производства бутадиена служит бутилен-бутадиеновая фракция (ББФ) пиролиза углеводородов. В связи с недостаточным количеством ББФ на рынке сырья, в производство бутадиена так же вовлекаются другие бутадиенсодержащие фракции с меньшим содержанием бутадиена и содержанием микропримесей, превышающих нормируемые для ББФ значения.

Основными стадиями в технологического процесса бутадиена по данному способу являются: очистка ББФ ректификацией от тяжелых С5+ и легких С3- углеводородов, влаги и метанола, очистка от ацетиленовых углеводородов гидрированием на селективном катализаторе, выделение бутадиена из ББФ методом хемосорбции с использованием медно-аммиачного раствора (МАР) ацетата одновалентной меди. Технологический процесс организован по непрерывной схеме.

При ректификации ББФ часть бутадиена выводится из состава целевого потока в составе отдувок и с кубовым продуктом. В колонне азеотропной осушки от влаги и метанола бутадиен так же уносится с отдувками.

Стадия гидрирования ББФ предназначена для селективной очистки от ацетиленовых углеводородов (АУ). Необходимость в гидрировании АУ в ББФ обусловлена тем, что на стадии хемосорбции АУ, взаимодействуя с МАР, приводят к ухудшению его рабочих свойств, образуют ацетилениды меди. Ацетилениды меди обладают свойством детонировать при нагревании. Кроме этого, АУ способствуют образованию полимерных соединений в системе хемосорбции. Очистка бутилен-бутадиеновой фракции от АУ производится каталитическим гидрированием на палладиевом катализаторе до нормируемого остаточного содержания не более 0,02 % масс. Гидрирование бутадиена приводит к образованию бутана, содержание которого в углеводородном потоке является балластным. Уменьшение содержания бутадиена на стадии гидрирования АУ достигает до 3,0 % абс. и более в зависимости от селективности катализатора, от его пробега, температуры сырья и давления в реакторах.

В составе медно-аммиачного комплекса одновалентной меди Cu+ присутствуют соединения двухвалентной меди Cu2+, которые находятся в равновесии. Нарушение равновесия ионов одно- и двух валентной меди приводит к осаждению металлической меди, что является одним из недостатков технологии выделения бутадиена хемосорбцией. Выпадение металлической меди приводит к изменению состава МАР и снижению его сорбционной емкости, уменьшению производительности процесса, электрохимической коррозии оборудования. Проблема контроля и управления качества МАР заключается в том, что установленные нормируемые пределы концентрации аммиака и значения pH не полностью характеризуют стабильность МАР с различным содержанием одно- и двухвалентной меди. В связи с этим необходим подбор метода контроля параметра МАР, определяющего равновесные концентрации компонентов.

На стадии выделения бутадиена из ББФ хемосорбцией в МАР происходит накопление примесей тяжёлых углеводородов. Присутствие примесей приводит к ухудшению рабочих свойств поглотительного раствора. Для сохранения рабочих свойств циркулирующего МАР часть раствора подвергается адсорбционной очистке - регенерации. Одним из методов регенерации поглотительного раствора является его фильтрация через активный уголь АГ-3. Пористая структура активного угля способна сорбировать загрязняющие МАР микропримеси, соизмеримые с размерами пор. Примеси, размер молекул которых превышают размер пор активного угля, сорбируются на поверхности гранул угля, экранируя поверхность, что снижает его фильтрационную ёмкость.

На стадии хемосорбции бутилен-бутадиеновая фракция делится на бутадиен и бутилен-изобутиленовую фракцию (БИФ). Вывод бутадиена с БИФ рассматривается как его потери из целевого потока.

Для вытеснения растворенных в насыщенном МАР бутиленов осуществляется возврат бутиленов и бутадиена из колонны предварительной десорбции в колонну хемосорбции. В целях достижения требуемой концентрации бутадиена в товарном продукте необходимо либо увеличивать циркуляцию МАР, подаваемого в колонну хемосорбции, либо увеличивать в колонне число ступеней контакта.

Одним из основных показателей для анализа и прогнозирования эффективности функционирования производства являются расходные коэффициенты. Изменения состава сырья в связи с изменением сырьевой базы отражаются на технологических параметрах процесса и, в итоге, на расходном коэффициенте получения бутадиена. Расчет изменения расходного коэффициента от стадии к стадии позволяет определить ключевые стадии технологического процесса, на которых имеют место нецелевые потери бутадиена, и искать пути изменения технологического режима, использования оптимального углеводородного состава сырья или конструкционного совершенствования аппаратов. Оценка степени влияния углеводородного состава сырья и основных технологических параметров возможна на основе компьютерного прогнозирования значения расходного коэффициента.

Вышеизложенное свидетельствует об актуальности проблем и обусловило выбор темы исследований.

**Цель работы.**

Исследование и совершенствование технологии производства бутадиена-1,3 из бутадиенсодержащих фракций хемосорбцией.

Для достижения указанной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Изучение влияния гидродинамики паро-газо-жидкостного потока реакционной смеси в реакторе гидрирования на эффективность гидрирования ацетиленовых соединений в ББФ.
2. Подбор метода контроля параметра МАР, определяющего равновесные концентрации компонентов и способа их обеспечения.
3. Изучение сорбционных свойств и возможности применения доступного сорбента для частичной замены активного угля при регенерации МАР.
4. Совершенствование технологической схемы узла хемосорбция - десорбция бутадиена.
5. Изучение влияния состава продуктовых потоков и отдельных стадий технологического процесса на расходный коэффициент бутадиена, определение ключевых стадий процесса. Разработка программного комплекса расчета планового и фактического значения расходного коэффициента бутадиена.

**Научная новизна.**

1. Для обеспечения стабильности медно-аммиачного раствора, циркулирующего в значительном диапазоне изменения температуры, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) раствора, следует поддерживать в интервале 435 - 525 мВ.
2. При подготовке поглотительного медно-аммиачного раствора ввод аммиака в циркулирующий раствор необходимо осуществлять равномерно-

-5

дозировано. При расходе циркулирующего МАР 150-200 м /час, время дозирования 10 м аммиака должно составлять не менее 3 часов.

1. Организация жидкостного орошения колонны хемосорбции смесью МАР и бутан-бутиленовой фракции позволяет повысить сорбционную эффективность колонны. Применение трубчатого турбулентного аппарата обеспечивает высокую степень перемешивания потоков, способствует формированию дисперсной системы, близкой к равновесной.

**Теоретическая и практическая значимость.**

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании контроля качества циркулирующего МАР по значению окислительно­восстановительного потенциала раствора, повышении сорбционной эффективности колонны хемосорбции организацией жидкостного орошения колонны смесью МАР и бутан-бутиленовой фракции.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

1. Применение в реакторе гидрирования ацетиленовых углеводородов газораспределительных насадок с малым диапазоном изменения перепада давления (не более 10% от среднего значения) обеспечивает формирование однородного мелкопузырькового режима течения паро-газо-жидкостного потока реакционной смеси, что позволяет уменьшить потери бутадиена, сократить мольное соотношение водород/(ацетиленовые углеводороды).
2. При регенерации циркулирующего МАР использование в качестве верхнего адсорбирующего слоя таурита сланцевого ТС-Д позволяет уменьшить потребление дорогостоящего активного угля АГ-3.
3. Работа по схеме с предварительной двухступенчатой десорбцией бутан­бутадиеновых фракций из насыщенного МАР с подачей в низ колонны хемосорбции отгона второй ступени преддесорбции позволяет исключить использование товарного бутадиена в качестве рецикла для укрепления кубовой части колонны, снизить тепловую нагрузку на стадии хемосорбции.
4. По степени влияния на расходный коэффициент бутадиена, стадии процесса выделения бутадиена из ББФ хемосорбцией можно расположить в ряд: гидрирование > хемосорбция > очистка ББФ ректификацией.
5. Разработан программный комплекс расчета расходного коэффициента бутадиена, позволяющий проводить анализ деятельности производства по фактическим значениям аналитического контроля, расходам сырьевых и продуктовых потоков, а так же разработать плановые нормы расхода при использовании сырья другого состава, заданной марки получаемого бутадиена.

Разработки по модернизации газораспределительных насадок реактора гидрирования, частичной замене активного угля АГ-3 тауритом сланцевым, стабилизации МАР дозированным вводом раствора аммиака, программного комплекса расчета расходного коэффициента бутадиена внедрены на ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод». Выполнена проектно- сметная документация схемы двухступенчатой десорбции бутан-бутадиеновых фракций из насыщенного МАР.

**Методология и методы диссертационного исследования.**

Постадийное изучение производства бутадиена хемосорбцией осуществлялось с применением общепринятых методов анализа тепло- массообменных процессов, химических превращений. Применялись следующие стандартизированные методы анализа: определение массовой доли углеводородов Сі - С5, насыщаемость медно-аммиачного раствора углеводородами С4, содержания меди (I) и суммы меди (I) и (II) в медно-аммиачном растворе, определение времени расслаивания углеводородов и медно-аммиачного раствора. Эффективность пропускной способности газораспределительных насадок реактора гидрирования определялась на разработанной стендовой установке.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Организация устойчивости работы реактора гидрирования АУ.
2. Подбор доступного сорбента для частичной замены активного угля при регенерации МАР.
3. Обеспечение стабильности циркулирующего медно-аммиачного раствора.
4. Повышение эффективности работы колонны хемосорбции.
5. Определение ключевых стадий процесса, влияющих на технологический процесс.

**Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность представленных результатов обеспечивалась применением широко апробированных методов анализа. Экспериментальные исследования осуществлены на оборудовании, прошедшем государственную проверку. Полученные значения обрабатывались на основе теории математической статистики.

Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: III научно-практической конференции c международным участием

«Нефтегазовый комплекс: проблемы и инновации» (г. Самара, 2018 г.); IV Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (г. Кемерово, 2018 г.); Международной научной конференции «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза (г. Уфа, 2018 г.); VIII Международной научной конференции «Наукоемкие технологии в решении проблем нефтегазового комплекса» (г. Уфа, 2018 г.); 69-й научно-технической

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2018 г.); Международной научно-технической конференции «Современные технологии в нефтегазовом деле - 2019» (г. Октябрьский, 2019 г.).

**Публикации.**

Основные результаты работы опубликованы в 20 трудах, из них 8 статей в научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, 1 статья в журнале, индексируемом в международной базе Scopus, 6 работ в материалах научных конференций, 4 патента и 1 свидетельство на программу ЭВМ.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. **Применение в реакторе гидрирования ацетиленовых углеводородов газораспределительных насадок с малым диапазоном изменения перепада давления (не более 10% от среднего значения) обеспечивает формирование однородного мелкопузырькового режима течения паро-газо-жидкостного потока реакционной смеси, что позволяет уменьшить потери бутадиена с 3,1 до 2,4 %, сократить мольное соотношение водород/(ацетиленовые углеводороды) с 6,8 до 3,8.**
2. **В промышленных условиях, характеризующихся изменением температуры циркулирующего медно-аммиачного раствора в значительном диапазоне, окислительно-восстановительный потенциал раствора следует поддерживать в интервале 435 - 525 мВ, что обеспечивает стабильность раствора против выпадения одновалентной меди в интервале концентраций 2,65 - 2,81 г- моль/дм и двухвалентной меди в интервале 0,21 - 0,32 г-моль/дм .**
3. **При подготовке поглотительного медно-аммиачного раствора ввод аммиака в циркулирующий раствор необходимо осуществлять равномерно-**

-5

**дозировано. При расходе циркулирующего МАР 150-200 м /час, время дозирования 10 м3 аммиака должно составлять не менее 3 часов.**

1. **При регенерации циркулирующего МАР использование в качестве верхнего адсорбирующего слоя таурита сланцевого ТС-Д позволяет уменьшить потребление дорогостоящего активного угля АГ-3. Регенерацию по данной технологии можно проводить как в одном, так и в двух или трех фильтрах; соотношение таурита сланцевого и активного угля составит от 1,15 : 1 до 7,5 : 1.**
2. **Организация жидкостного орошения колонны хемосорбции смесью МАР и бутан-бутиленовой фракции позволяет повысить сорбционную эффективность колонны. Применение трубчатого турбулентного аппарата обеспечивает высокую степень перемешивания потоков, способствует формированию дисперсной системы, близкой к равновесной.**
3. **Работа по схеме с предварительной двухступенчатой десорбцией бутан­бутадиеновых фракций из насыщенного МАР с подачей в низ колонны хемосорбции отгона второй ступени преддесорбции позволяет исключить использование товарного бутадиена в качестве рецикла для укрепления кубовой части колонны, снизить тепловую нагрузку на стадии хемосорбции на 26 %, уменьшить циркуляцию МАР.**
4. **По степени влияния на расходный коэффициент бутадиена, стадии процесса выделения бутадиена из ББФ хемосорбцией можно расположить в ряд: гидрирование > хемосорбция > очистка ББФ ректификацией.**

**Разработан программный комплекс расчета расходного коэффициента бутадиена, позволяющий:**

**- проводить анализ деятельности производства по фактическим значениям аналитического контроля, расходам сырьевых и продуктовых потоков;**

- разработать плановые нормы расхода при использовании сырья другого состава, заданной марки получаемого бутадиена.