



УДК 66.001.001.57:66.022:621.926/929

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА ИЗ ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА



RESEARCH OF PROCESS OF SEPARATION OF ISOBUTYLENE FROM THE PYROLYSIS GAS

Гулиева Севиндж Низами кызы

доктор технических наук по философии, старший лаборант,
Азербайджанский государственный университет нефти
и промышленности
raoztun@mail.ru

Guliyeva Sevinj Nizami qizi

Doctor of Technical Sciences in Philosophy,
Senior Laboratory Assistant,
Azerbaijan State Oil and Industry University
raoztun@mail.ru

Аннотация. Во фракции C_4 пиролиза содержится от 20 до 40 % изобутилена и столько же бутиленов нормального строения. Экспериментальных данных по исследованию кинетики поглощения изобутилена серной кислотой под давлением, обеспечивающим жидкофазный процесс, сравнительно немного, которые проводили опыты в автоклавах с интенсивным перемешиванием, полагая, что реакция происходит на границе раздела фаз, и скорость ее контролируется массопередачей.

Annotation. The C_4 fraction of pyrolysis contains from 20 to 40 % isobutylene and the same amount of butylenes of normal structure. Experimental data on the study of the kinetics of absorption of isobutylene by sulfuric acid under pressure, providing a liquid-phase process, relatively few, who conducted experiments in autoclaves with intensive mixing, believing that the reaction occurs at the interface of phases, and its speed is controlled by mass transfer.

Ключевые слова: пиролизный газ, изобутан, C_4 -углеводородная фракция, изобутилен сернокислотная экстракция, дегидрохлорирование третичного бутилхлорида.

Keywords: pyrolysis gas, isobutane, C_4 -hydrocarbon fraction, isobutylene sulfuric acid extraction, dehydrochlorination of tertiary butyl chloride.

Наиболее распространенными являются методы извлечения изобутилена из смесей углеводородов C_4 экстракцией растворами серной кислоты [1], причем из патентов, полученных по способам производства изобутилена, более 40 % общего массива приходится на эти методы [2].

Размещение и показатели крупных промышленных производств изобутилена приведены в таблице 1.

По методу фирмы Esso Research абсорбцию изобутилена проводят при температуре 40 °С и давлении 0,1 МПа. Взаимодействие изобутилена с кислотой осуществляется в нескольких последовательно соединенных реакторах. Это дает возможность увеличить степень извлечения изобутилена до 85–90 %, при чистоте 96–99 %.

Основным недостатком процесса является необходимость концентрирования разбавленной серной кислоты или ее утилизации [2].

В основу процесса, разработанного французской фирмой совместно с фирмой Badger, положено извлечение изобутилена 50 % серной кислотой при температуре 50 °С и избыточном давлении 0,8–1,3 МПа. Кислотную фазу, обогащенную изобутиленом, быстро нагревают при высокой температуре и низком давлении, отгоняют изобутилен, а раствор кислоты направляют в экстрактор. Достоинством процесса считается возможность циркуляции кислоты в зону экстракции без организации промежуточной стадии упарки [4].

Недостатки: малая скорость реакции, что вероятно, приводит к значительному увеличению объема реакционного пространства, высокая коррозионная способность среды.

Таблица 1 – Размещение и показатели промышленных производств изобутилена сернокислотной экстракцией из C_4 -углеводородных фракций

| Фирма лицензер | Страны размещения | Мощность установки тыс. т / год | Показатели производства | | |
|----------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | | | Степень извлеч. % | Конц-я изобут. % мас. | Образование олигомеров % мас. |
| CFR | Шотландия | 33,0 | 87–90 | 99,3–99,6 | 4,0 |
| Badger | Бельгия | 60,0 | | | |
| ESSO | Италия | 45,0 | 85 | 96 | до 10 |
| | Япония | 30,0 | | | |
| Research | США | нет данных | 90–95 | 99,93 | 1 |
| BASF | {ФРГ | 6,3 | | | |

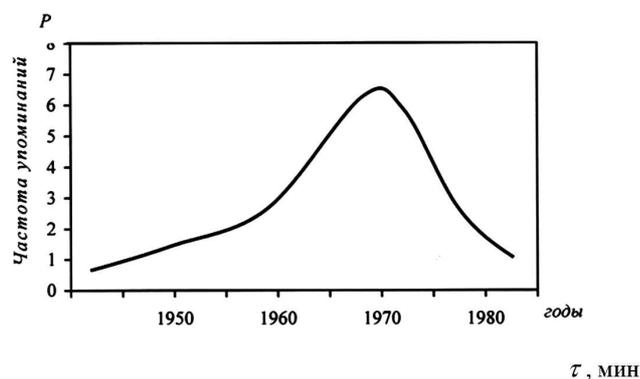


Рисунок 1 – Распределение информации о сернокислотном способе получения изобутилена по годам

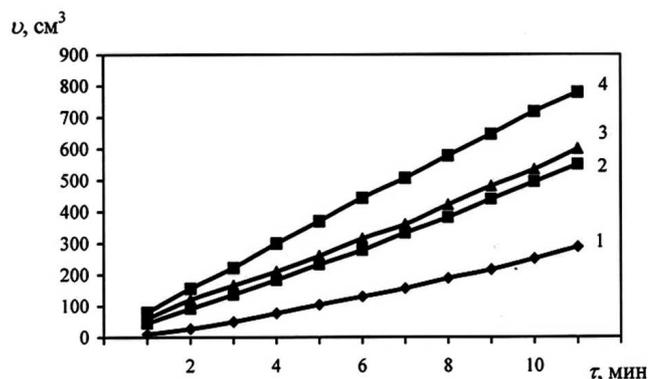


Рисунок 2 – Зависимость объемов поглощенного изобутилена от времени контакта при различных концентрациях серной кислоты: 1 – 35 %; 2 – 45 %; 3 – 55 %; 4 – 65 %

Основной проблемой, возникающей при извлечении изобутилена 55–60 % серной кислотой, является существенное разбавление серной кислоты (до 40–45 %) в узле разложения изобутилсерного экстракта, осуществляемого при использовании в качестве теплоносителя «острого» водяного пара. Для повторного использования серной кислоты в процессе экстракции необходима организация сложного в конструкционном оформлении и дорогостоящего узла упарки серной кислоты.

Изобутилен чистотой 99,9 % получается обработкой фракции водным раствором хлорида металла и соляной кислоты при умеренной температуре и последующим дегидрохлорированием третичного бутилхлорида на том же катализаторе. Несмотря на высокую коррозионную агрессивность рабочих сред, способ вследствие высокой чистоты изобутилена и низкой его стоимости конкурентоспособен по сравнению с другими.

Таким образом, анализируя опубликованные материалы по методам извлечения изобутилена, можно заключить:

1. Несмотря на освоение новых бескислотных методов извлечения изобутилена, промышленные установки сернокислотной экстракции изобутилена не только продолжают находиться в эксплуатации, но и намечается ввод новых мощностей (Италия, Япония);
2. Интенсификация сернокислотного метода извлечения изобутилена в большинстве зарубежных производств осуществляется либо увеличением числа ступеней экстракции изобутилена серной кислотой, либо использованием более разбавленной кислоты с последующим превращением образовавшегося триметилкарбинола в изобутилен;
3. Улучшение технико-экономических показателей производства изобутилена сернокислотным методом возможно за счет коренного усовершенствования узлов поглощения изобутилена и разложения изобутилсерного экстракта.

Литература:

1. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И. Научные основы и практические задачи химической кибернетики. – Баку : изд-во АГНА, 2015. – С. 387.
2. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И., Гулиева С.Н. Моделирование процессов системы разделения компонентов фракций пиролиза нефтяных углеводородов // Вестник Азерб. Инженерной Академии. – 2013. – Т. 5. – № 4. – С. 73–84.
3. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И., Гулиева С.Н. Получение глубоочистых изобутана и изобутилена из изобуган-изобутиленовой фракции пирогаза / ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 9. – С. 15–19.

References:

1. Ibragimov C.Sh., Babaev A.I. Scientific bases and practical tasks of chemical cybernetics. – Baku : AGNA Publishing House, 2015. – P. 387.
2. Ibragimov C.Sh., Babaev A.I., Guliyeva S.H. Modeling of Processes of Separation System of Pyrolysis Fraction Components of Oil Hydrocarbons // Vestnik Azerb. Engineering Academy. – 2013. – V. 5. – № 4. – P. 73–84.
3. Ibragimov C.Sh., Babaev A.I., Guliyeva S.N. Production of deep-clean isobutane and isobutylene from isobutylene fraction of pyrogas // Petroleum processing and petrochemistry. – 2015. – № 9. – P. 15–19.