

Исследование технологического процесса получения бутадиена 1,3 дегидрированием н-бутана

Аннотация: дана характеристика процесса производства бутадиена 1,3 (дивинила) дегидрированием н-бутана, была произведена характеристика целевого продукта – бутадиен-1,3. Дано представление о исходном сырье н-бутане. Изучено и описано основное технологическое оборудование, и, непосредственно, технологический процесс. Дана основная характеристика технологического оборудования: котла-утилизатора. Был выполнен практический расчет материального и теплового баланса производства дивинила. Произведены расчеты: физические теплоты прихода и расхода, теплоты от экзотермических реакций, теплота, подводимая извне. Рассчитана паропроизводительность котла-утилизатора. Приведены контролируемые параметры оборудования (температуры на входе и на выходе из котла, давление пара в барабане). Для расчетов материального и теплового балансов, и паропроизводительности котла-утилизатора были использованы табличные данные.

Для расчета теплового баланса использованы формулы нахождения теплоты по удельной теплоемкости, числу молей и температуры веществ. Для расчета паропроизводительности котла-утилизатора использованы формулы нахождения теплоемкости газов, энтальпии на входе и на выходе из котла, расходы дымовых газов. Результаты расчетов представлены в сводных таблицах. Изучена безопасность технологического процесса производства бутадиена-1,3, вопросы охраны труда и окружающей среды, техника безопасности при эксплуатации технологического оборудования: котла-утилизатора.

Ключевые слова: бутадиен-1,3, н-бутан, дегидрирование, тепловой и материальный баланс, котел-утилизатор
Secisova A.M.

Research of technological process of production of butadiene 1,3 by dehydrogenation of n-butane.

Abstract: the characteristic of the process of production of butadiene 1,3 (divinyl) by dehydrogenation of n-butane was given, the characteristic of the target product – butadiene-1,3 was produced. An idea of the raw material of n-Butane is given. The basic technological equipment, and, directly, technological process is studied and described. The main characteristics of the process equipment: waste heat boiler. The practical calculation of material and heat balance of divinyl production was performed. The calculations made: the physical warmth of coming and flow of heat from the exothermic reactions, the heat supplied from the outside. The steam output of the boiler-utilizer is calculated. The controlled parameters of the equipment (temperature at the inlet and outlet of the boiler, steam pressure in the drum). Tabular data were used to calculate the material and thermal balances, and steam production capacity of the heat recovery boiler.

For calculation of thermal balance formulas of finding of warmth on specific heat capacity, number of moles and temperature of substances are used. For the calculation of the steam capacity of the HRSG uses the formula of finding the heat capacity of gases specific enthalpy at the inlet and the outlet of the boiler, the cost of the flue gases. The results of the calculations are presented in summary tables. Safety of technological process of production of butadiene-1,3, questions of labor protection and environment, safety at operation of processing equipment is studied: the boiler-utilizer.

Keywords: butadiene-1,3, n-butane, dehydrogenation, thermal and material balance, heat recovery boiler

Цель работы

Бутадиен-1,3 или дивинил является главным мономером для синтеза каучуков общего и специального назначения. С помощью него получают полибутадиеновые каучуки. Дивинил является промежуточным продуктом в получении адиподинитрила, хлоропрена, бутиленгликоля, циклододекатриена, 1,4-гексадиена.

Бутадиеновые каучуки — результат полимеризации бутадиена. Котел-утилизатор - это паровой котел, не имеющий собственной топки и использующий тепло отводящих газов промышленной или энергетической установки.

Цель работы заключается в изучении технологического процесса производства бутадиена-1,3 путем дегидрирования н-бутана. При анализе производства необходимо охарактеризовать:

1. целевой продукт
2. исходное сырье
3. рассмотреть и дать описание технологического процесса получения бутадиена-1,3
4. дать описание основного технологического оборудования
5. дать основную характеристику технологического оборудования: котла-утилизатора
6. рассчитать тепловой и материальный балансы данного процесса
7. рассчитать паропроизводительность котла-утилизатора
8. изучить вопросы охраны труда и окружающей среды, проблемы утилизации и обезвреживания отходов [1,2].
9. изучить технику безопасности при эксплуатации котла-утилизатора

Характеристика целевого продукта

В проведенной работе дана характеристика процесса производства бутадиена-1,3 дегидрированием н-бутана. Произведена характеристика целевого продукта. Бутадиен — газ, не имеющий цвета, со специфическим запахом.

- Температура кипения $-4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- температура плавления $-108,9\text{ }^{\circ}\text{C}$
- температура вспышки $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$
- предельно допустимая концентрация в воздухе (ПДК) $0,1\text{ г/м}^3$
- плотность $0,650\text{ г/см}^3$ при $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Практически не растворим в воде.

Дивинил хорошо растворяется в бензоле, эфире, хлороформе, плохо растворим в метаноле и этаноле. Растворимость дивинила в воде при нормальных условиях $0,09\%$ по массе. С некоторыми растворителями образует азеотропные смеси.

Критическая температура бутадиена-1,3 152°C . С воздухом дивинил образует взрывчатые смеси с пределами воспламеняемости 2 и $11,5\%$ об. Температура вспышки бутадиена составляет -40°C , а температура самовоспламенения 420°C .

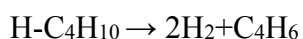
Бутадиен применяется, как правило, при производстве каучуков. Бутадиеновые каучуки получают полимеризацией бутадиена-1,3 на стереоскопических катализаторах. Бутадиеновый каучук относится к каучукам общего назначения. Обладает высокой износостойкостью и морозостойкостью. Устойчив к множественным деформациям. В сочетании с другими различными каучуками его применяют в шинном производстве, а также в производстве обуви и других изделий [3].

Бутадиен-стирольные каучуки получают, совместной полимеризацией бутадиена и стирола. Эти каучуки, безусловно, отличаются большой прочностью и применяются для изготовления протекторов автомобильных шин, кабелей, а также в обувной промышленности. Недостатком этого каучука является нестойкость к маслам и органическим растворителям.

Полимеризацией бутадиена также получают бутадиен-нитрильные каучуки, изопреновые каучуки и хлоропреновые каучуки [3].

Характеристика технологического процесса

Рассмотрено и описано основное технологическое оборудование и технологический процесс получения бутадиена-1,3 путем дегидрирования н-бутана:



Через подогреватель н-бутан направляется в печь, где происходит нагревание до 700—730°C и далее следует в один из реакторов, работающий на дегидрирование. Из реактора контактный газ, пройдя для «закалки» аппарат, поступает в скруббер, в котором охлаждается холодным маслом, циркулирующим через холодильник. Охлажденный в скруббере газ сжимается в турбокомпрессоре до давления 1,3 МПа и следует в абсорбер. Из верхней части абсорбера выходит водородсодержащий топливный газ, а раствор углеводородов в абсорбенте идет на подачу в десорбер. Из верхней части десорбера отделяется отгонкой фракция C₃ — C₄, а абсорбент через холодильник возвращается на орошение абсорбера. В качестве абсорбента используется высококипящая углеводородная фракция C₅. Фракция C₃ — C₄ из верхней части десорбера поступает в колонну (депропанатор), где из нее отгоняется пропан C₃H₈. Оставшаяся фракция C₄ с содержанием бутадиена-1,3 (дивинил) от 11 до 13% массовых направляется на выделение бутадиена, а бутан-бутиленовая фракция возвращается в виде рецикла на дегидрирование, присоединяясь к свежему н-бутану. По окончании цикла дегидрирования поток углеводородного сырья направляется на другой реактор, а первый продувается сначала водяным паром для удаления сорбированных катализатором углеводородов, а затем для регенерации катализатора топочными газами с небольшим содержанием кислорода из топки. Теплота газообразных продуктов регенерации катализатора используется для производства технологического пара в котле-утилизаторе [4].

Основной аппарат технологической схемы — реактор дегидрирования (контактный аппарат). Это стальной цилиндр диаметром 6 м и длиной 12—14 м расположенный горизонтально и футерованный внутри огнеупорным материалом. Внутри реактора расположены решетки из керамических плит, на которых размещены слои катализатора.

Основная характеристика технологического оборудования: котла-утилизатора.

Котел-утилизатор – это паровой или водонагревательный котел, который не имеет собственной топки и который обогревается отходящими газами какой-либо промышленной или энергетической конструкции. Чаще всего применяются водотрубные котлы-утилизаторы с неоднократной принудительной циркуляцией, реже – с естественной циркуляцией и прямоточные. В зависимости от температуры отходящих газов различают низкотемпературные (около 350–400°С) и высокотемпературные (свыше 1000°С) котлы-утилизаторы. Их паропроизводительность составляет от 2 до 40 т/ч при давлении пара до 3,9 МПа.

Котлы-утилизаторы предназначены:

1. для охлаждения технологических газов с целью конденсации паров серы и получения насыщенного пара;
2. для использования теплоты технологических и отходящих газов в химической, нефтехимической, металлургической и других отраслях промышленности;
3. для использования теплоты отходящих газов после нагревательных, мартеновских и других технологических печей.

Применение котлов - утилизаторов, которые устанавливаются за большими печами или технологическим оборудованием для использования теплоты отходящих газов, способствует вырабатывать значительное количество пара. Все же необходимо считаться со значительно большей металлоемкостью котлов – утилизаторов, если сравнивать с паровыми котлами которые используются сейчас. Более того, котлы - утилизаторы требуют значительных площадей для их расположения. Поэтому эффективность их применения рассматривается в каждом конкретном случае с учетом дополнительных капиталовложений и стоимости сэкономленного топлива

Произвели практический расчет материального баланса производства по следующим исходным данным: производительность 1,3-бутадиена $G = 38000$ т/год; масса бутана по уравнению реакции-58кг; масса 1,3-бутадиена по уравнению реакции-54 кг; выход 1,3-бутадиена-87%

Рассчитали:

- массовую производительность 1,3-бутадиена, которая составила 8760 часов
- произвели расчеты по уравнению реакции
- практический расход бутана с учетом выхода 1,3-бутадиена составляющий 87%,
- массу н-бутана не вступившего в реакцию, равна-696,21.

Примеры расчета материального баланса:

Определяем массовую производительность 1,3-бутадиена

$$T_{эф} = 365 \cdot 24 = 8760 \text{ часов}$$

Производительность по бутадиену- 1,3

$$G_{\text{час}} = 38000 \cdot 1000/8760 = 4337,9 \text{ кг/ч.}$$

По уравнению реакции рассчитываем производительность бутана (x_1) и водорода (x_2)

$$x_2 = (4 \cdot 4337,9)/54 = 338,24 \text{ кг/ч.}$$

Определяем практический расход бутана с учетом выхода 1,3-бутадиена составляющий 87%

$$G_{\text{C}_4\text{H}_{10}(1)} = 4659,23/0,87 = 5355,44 \text{ кг/ч.}$$

Определяем массу бутана, не вступившего в реакцию

$$G_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 5355,44 - 4659,23 = 696,21 \text{ кг/ч.}$$

Результаты расчета сводим в таблицу 1.

Таблица 1. Материальный баланс.

Вещество	Приход		Расход	
	%	Кг/ч	%	Кг/ч
C ₄ H ₁₀	100	5355,44	13	696,21
C ₄ H ₆	-	-	81	4337,9
H ₂	-	-	6	321,33
Итого	100		100	5355,44

Произвели расчет теплового баланса производства по следующим исходным данным: Температура на входе; температура на выходе; тепловой эффект реакции, и некоторые табличные данные.

Рассчитали:

- Температуру на входе в реактор, она составила 1003К
- Тепло, вносимое и уходящее с каждым компонентом смеси
- Тепловые потери в окружающую среду
- Определим тепло, отводимое теплоносителем

Примеры расчета теплового баланса:

Определяем температуру на входе в реактор

$$T_{\text{ex}} = 730+273 = 1003 \text{ К}$$

Тепло, вносимое и уходящее с каждым компонентом смеси, определяется по формуле:

$$Q_1 = (5355,44 \cdot 3,694) \cdot 1003/3600 = 5938,36 \text{ кДж}$$

Определим тепло экзотермических реакций, Q_2 , кДж.

$$Q_2 = 247 \cdot (4337,9 \cdot 1000/(54 \cdot 3600)) = 5511,63 \text{ кДж.}$$

Определяем тепловой поток, уносимый продуктами, Q_4 , кДж.

$$Q_4 = (4337,9 \cdot 3,014 + 696,21 \cdot 3,694 + 321,33 \cdot 14,925) \cdot 979,9/3600 = 5990,43 \text{ кДж}$$

Тепловые потери в окружающую среду Q_5 , кДж/ч, принимаем 2% и вычисляем по формуле:

$$Q_5 = (5938,36 + 5511,63) \cdot 0,05 = 572,5 \text{ кДж.}$$

Определим тепло, отводимое теплоносителем Q_3 , кДж.

$$Q_3 = 5938,36 + 5511,63 - (5564,23 + 572,5) = 5313,26 \text{ кДж.}$$

Результаты расчета сводим в таблицу 2.

Таблица 2. Тепловой баланс.

Приход, кДж		Расход, кДж	
C ₄ H ₁₀	5938,36	Тепло относимое теплоносителем	5313,26
C ₄ H ₆	5511,63	Уносимое продуктами	5564,23
		Потери в окружающую среду	572,5
Итого	11449,99	Итого	11449,99

Произвели расчет паропроизводительности котла-утилизатора по следующим данным: Расход газов через котел-утилизатор, давление пара, температура пара, температура газов перед котлом, температура питательной воды, температура газов на выходе из котла, теплоемкость газов при температуре, коэффициент сохранения тепла, некоторые табличные данные.

Рассчитали:

- теплоемкость газов на входе в котел
- теплоемкость газов на выходе из котла
- энтальпию газов при входе в котел
- энтальпию газов на выходе из котла
- энтальпию перегретого пара по таблице свойств воды и водяного пара
- давление пара в барабане
- температуру пара в барабане по таблице свойств воды и водяного пара
- энтальпию пара в барабане по таблице свойств воды и водяного пара
- энтальпию кипящей воды в барабане по таблице свойств воды и водяного пара
- энтальпию питательной воды
- расход дымовых газов
- теплоту, отданную дымовыми газами
- паропроизводительность котла-утилизатора

Пример расчета паропроизводительности:

1. Определяем теплоемкость газов на входе в котел

$$C_{p_{вх}} = 1,3971 \cdot 0,75 + 1,4775 \cdot 0,02 + 2,2055 \cdot 0,09 + 1,7229 \cdot 0,1 + 1,4126 \cdot 0,02 + 1,2998 \cdot 0,02 = 1,5024 \text{ кДж/м}^3 \cdot \text{К}$$

2. Находим теплоемкость газов на выходе из котла [5]

$$C_{p_{\text{вых}}} = 1,3167 \cdot 0,02 + 1,8627 \cdot 0,09 + 1,3109 \cdot 0,75 + 1,3561 \cdot 0,02 + 1,5424 \cdot 0,1 + 1,2861 \cdot 0,02 = 1,3842 \text{ кДж/м}^3 \cdot \text{К}$$

3. Находим энтальпию газов при входе в котел

$$H_{\text{вх}} = 1,5024 \cdot 979,9 = 1472,2 \text{ кДж/м}^3$$

4. Находим энтальпию газов на выходе из котла:

$$H_{\text{вых}} = 1,3842 \cdot 300 = 415,26$$

5. Находим энтальпию перегретого пара по таблице свойств воды и водяного пара:

$$H_{\text{пп}} = 2749 \text{ кДж/кг}$$

6. Определяем давление пара в барабане:

$$P_6 = 0,6 \text{ МПа}$$

7. Определяем температуру пара в барабане по таблице свойств воды и водяного пара:

$$T_{\text{пб}} = 151,8^\circ\text{C}$$

8. Вычисляем энтальпию пара в барабане по таблице свойств воды и водяного пара:

$$H_{\text{пб}} = 2749 \text{ кДж/кг}$$

9. Вычисляем энтальпию кипящей воды в барабане по таблице свойств воды и водяного пара:

$$H_{\text{кв}} = 640 \text{ кДж/кг}$$

10. Находим энтальпию питательной воды:

$$H_{\text{пв}} = 4,19 \cdot 100 = 419 \text{ кДж/кг}$$

11. Вычисляем расход дымовых газов

$$G = 7123/3600 = 1,9786 \text{ м}^3/\text{с}$$

12. Вычисляем теплоту, отданную дымовыми газами

$$Q_{\text{г}} = 0,96 \cdot 1,9786 \cdot (1472,2 - 415,26) = 2007,611 \text{ кВт}$$

13. Вычисляем паропроизводительность котла-утилизатора

$$D_{\text{пп}} = 2007,611 / [(2749 - 419) + 0,05 \cdot (640 - 419)] = 0,078 \text{ кг/с}$$

Контроль производства и охрана труда

В производстве бутадиена-1,3 из н-бутана контролируются:

- Температура в нагревателе сырья, происходит подача исходного вещества, где вещество подогревается,
- Температура перед подачей в печь, где происходит дальнейшее нагревание до 730°C .
- далее н-бутан попадает в реактор, производится измерение температуры и давления.

- в “закалочном” аппарате, контролируется температура, так как происходит охлаждение продуктов.
- в скруббере измеряется температура, в турбокомпрессоре - давление.
- в стабилизирующей колонне измеряем конечную концентрацию продуктов дегидрирования.
- В котле-утилизаторе измеряется температура на входе и на выходе

Список литературы

1. Ермолаева В.А. Экологические аспекты технологического процесса предварительной обработки металла, Вестник Тамбовского государственного университета, Серия Естественные и технические науки, т. 19, вып. 5 (октябрь), 2014. - с. 1413-1416
2. Ермолаева В.А. Влияние технологического процесса контактной сварки на состав атмосферного воздуха, Машиностроение и безопасность жизнедеятельности, 2013, № 4, с. 12-17.
3. Применение бутадиена-1,3. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.studsell.com/view/20339>
4. Мухленов И.П. Общая химическая технология Портал научно-технической информации [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://nglib.ru/annotation.jsp?book=014935>
5. Ермолаева В.А. Особенности технологий, использующих реакции горения, Машиностроение и безопасность жизнедеятельности, 2014, № 4, с. 10-15.