

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ИЗОБУТАНА И ИЗОБУТИЛЕНА ОТ ПРИМЕСЕЙ

Ибрагимов Ч.Ш.¹, Гулиева С.Н.² Email: Ibragimov17116@scientifictext.ru

¹Ибрагимов Чингиз Ширин оглы - доктор технических наук, профессор;
²Гулиева Севиндж Низами кызы - старший лаборант,
кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, химико-технологический факультет,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: проведены исследования по получению высокочистых изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа.

Исследованы процессы подбора адсорбентов для доочистки фракции изобутана от примесей изобутилена и выбран активированный уголь марки AP-3, а для доочистки изобутиленовой фракции от примесей нормальных бутенов выбран цеолит марки СаА.

Разработан метод повышения чистоты фракций изобутана и изобутилена, выделенных с помощью серной кислоты из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа.

Предложено внедрение на заводскую технологическую схему выделения углеводородов изобутана и изобутилена из фракции C₄ пирогаза адсорбционных установок, с помощью которых доказано получение изобутан и изобутиленовых углеводородов высокой чистоты до 99,9%.

Исследованы основные реакции и разработана математическая модель процессов получения высокочистых изобутилена и изобутана, с учётом рециркуляции.

Ключевые слова: адсорбционные процессы, изобутан, изобутилен, пиролизный газ, адсорбенты.

ADSORPTION PURIFICATION OF ISOBUTANE AND ISOBUTENE FROM IMPURITIES

Ibragimov Ch.Sh.¹, Guliyeva S.N.²

¹Ibragimov Chingiz Shirin oglu - Doctor of technical sciences, Professor;
²Guliyeva Sevinj Nizami qizi – Senior Assistant,
DEPARTMENT OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY AND INDUSTRIAL ECOLOGY, FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY,
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND INDUSTRY,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: in the processes of adsorption blocks with the processes occurring in the reactors, studies were carried out to obtain high-purity isobutene and isobutylene from the isobutene-isobutylene fraction of pyrolysis gas.

The processes of selection of adsorbents for additional purification of the fraction of isobutene from isobutylene impurities and the activated carbon of grade AP-3 have been selected, and ZeA zeolite has been chosen for additional purification of the isobutylene fraction from impurities of normal butylene's.

As a result of scientific research, a method has been developed to increase the purity of isobutene and isobutylene fractions isolated with sulfuric acid from the isobutene-isobutylene fraction of the pyrolysis gas.

In the paper, it was proposed to introduce into the plant technological scheme the separation of isobutene and isobutylene hydrocarbons from the C₄ fraction of pirogues of adsorption plants, which proved the production of isobutene and isobutylene hydrocarbons of high purity up to 99.9%.

Based on the model, factory and experimental data, optimization of adsorption processes of isobutylene, n-butylene benzene, optimal parameters were calculated and the economic efficiency of these processes was determined.

Keywords: adsorbcion process, isobutan, isobutylene, pyrolysis gas, adsorption.

УДК 66.001.001.57:66.022:621.926/929

В настоящее время, имеется много нерешённых задач в тех областях, которые нуждаются в создании комплексной модели, связывающей параметры узлов основного процесса, блоков разделения, факторов рецикла и т.д. Очевидно, что возвращение в реакционную зону непрореагировавшей части сырья (т.е. рецикла) создаёт дополнительные проблемы как в технологическом аспекте, так и в управлении процессами.

Поэтому возникает необходимость пересмотра технологии, в том числе и математических моделей, подобных процессов, где возникают рециркуляционные потоки.

Учитывая вышеизложенное, перед нами поставлена цель: исследовать методы получения высокочистых изобутилена и изобутана из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа, разработать комплексную модель процессов двухфазных сред с фазовым переходом и рециклом для выявления закономерностей взаимного влияния параметров узлов основного процесса (в нашем примере реакции в реакторах, адсорбции в адсорберах), блоков разделения (адсорбции) и факторов рецикла.

Современные химическая, нефтеперерабатывающая промышленности требуют получения сверхчистых продуктов, разработки безотходных процессов, максимального использования сырья, активности катализаторов и адсорбентов, интенсификации нефтехимических процессов.

В связи с этим особую актуальность приобретают адсорбционно-рециркуляционные процессы [1-3].

Ниже приведены принципиальная технологическая схема получения высокочистых изобутана и изобутилена из пирогаза фракции С₄ с помощью 60% серной кислоты и адсорбционных аппаратов (рис. 1).

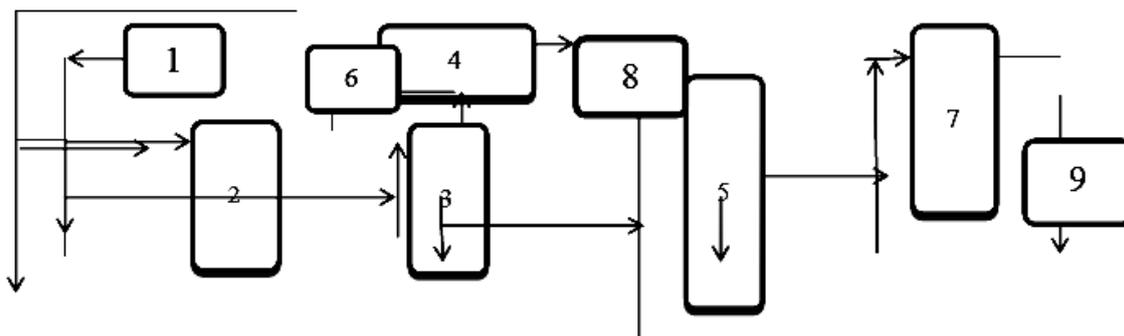


Рис. 1. Модифицированная технологическая схема выделения изобутана и изобутилена из углеводородной фракции С₄ пирогаза: 1 - склад углеводородной фракции, 2, 3 - реакторы-отстойники, 4 - сборник, 5 - гидролизная колонна, 6 - склад серной кислоты, 7 -ректификационная колонна, 8, 9 - адсорберы

Извлечение изобутилена производится 60%-ной серной кислотой последовательно в 2 поглотительных системах, состоящих каждая из смесительного насоса, отстойника-реактора и холодильника.

Изобутан-изобутиленовая фракция поступает в реактор 2, в который также поступает частично насыщенная серная кислота, а свежая серная кислота поступает в реактор 3, куда подаётся также изобутан-изобутиленовая фракция.

Из ёмкости 6 свежая серная кислота подаётся в реакторы 2 и 3.

В реакторе изобутан-изобутиленовая фракция смешивается с серной кислотой и образуются изобутилсерная и н-бутилсерные кислоты. Далее насыщенная серная кислота подаётся на гидролиз, отделяется изобутилен от серной кислоты.

Разделённая изобутановая фракция уносит с собой в количестве 876 тонн/год (1,8%) изобутилена и бензола. Для выделения этих остатков предлагается адсорбционный метод, который даёт хороший эффект при выделении микропримесей.

Полученный изобутилен-ректификат содержит 0,5% (184 тонн/год) н-бутиленов. Для получения высокочистого изобутилена выделением из состава изобутилен-ректификата микропримесей н-бутиленов рекомендуется применить адсорбционный метод.

Таким образом, сущность предложенного метода заключается в том, что очистка адсорбцией изобутановой фракции от примеси изобутилена адсорбентом-активированным углём марки AP-3, а изобутиленовой фракции от примеси н-бутиленов-цеолитом СаА с использованием блоков адсорбции 8 и 9, установленных соответственно на выходе изобутановой и изобутиленовой фракций, которые позволяют увеличить степень чистоты изобутана и изобутилена до 99,9%.

Ниже приведены разработанные нами математическая модель процессов, осуществляемых в отдельных узлах технологической системы [4-6].

Процессы в адсорбционных аппаратах 8 и 9 описаны уравнениями материального баланса (1), кинетики (2) и диффузии (3).

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial C_j}{\partial x} = -\beta(C_j - C_{Pj}) + D_{of} \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial a_j}{\partial \tau} + \frac{\partial a_j}{\partial x} = \beta_j(C_j - C_{Pj}), \quad (2)$$

$$\frac{\partial a_j}{\partial \tau} = D_{Gj} 4\pi R^2 N \left(\frac{\partial C_j}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (3)$$

Здесь: D_{oj} – эффективный коэффициент диффузии, м²/с; ω – скорость потока сплошной фазы, м/с; β_j – коэффициент массообменная, 1/с; C_j, a_j – концентрации целевого компонента в сплошной и дискретной фазах кг/кг; C_{pj} – равновесная с a_j концентрация, м³/г; D_{Cj} – коэффициент диффузии в гранулах дискретной фазы, м²/с; R – радиус гранул, м; r – текущий радиус гранул дискретной фазы, м; N – число гранул в единице объёма.

В данной статье приведены некоторые результаты кинетических исследований процесса получения высокоочищенных изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза.

Полученная на основе механизма реакции кинетическая модель процессов поглощения изобутилена, димеров и нормальных бутиленов серной кислотой состоит из следующих уравнений (4) – (6):

$$C = C_o \exp \left\{ -k_3^0 \exp \left[b_2 (C_k - 40) - \frac{E_{эф}}{RT} \right] \frac{v_{кис}}{v_{угл}} \tau \right\}, \quad (4)$$

$$C_g = k_o \exp \left[a_1 (C_k - 40) - \frac{E_{эф}}{RT} \right] \tau, \quad (5)$$

$$C_n = C_{но} \exp \left\{ -k_4 \exp \left[a_2 (C_k - 40) - \frac{E_{эф}}{RT} \right] \frac{v_{кис}}{v_{угл}} \tau \right\}, \quad (6)$$

где C_o, C – начальная и переменная концентрации изобутилена в углеводородной фракции, моль/дм³; $v_{угл}$ – расход объёма углеводородной фазы, дм³/ч; $v_{кис}$ – объёмный расход кислотной фазы, дм³/ч; $E_{эф}$ – эффективная энергия активации, ккал/моль; k_3^0 – предэкспоненциальный множитель, моль/дм³; C_k – концентрация серной кислоты, мас.%; a_1, a_2, b_2 – коэффициенты пропорциональности; T – температура, К; C_g – концентрация образовавшихся димеров изобутилена моль/дм³; C_n – концентрация нормальных бутиленов в углеводородной фазе, моль/дм³; $C_{но}$ – их начальная концентрация, моль/дм³; k_o – приведенная константа скорости реакции образования димеров, моль/дм³; k_4 – предэкспоненциальный множитель, моль/дм³; τ – время реакции.

Ниже приведены некоторые результаты расчётов.

В таблицах 1 и 2 приведены экспериментальные и расчётные данные изотермы, кинетики, выхода адсорбции *n*-бутиленов на цеолите СаА и расчеты кинетических, диффузионных и изотермических параметров.

Таблица 1. Изотермические, кинетические и выходные экспериментальные данные адсорбции *n*-бутиленов на цеолите СаА из смеси с изобутиленом при температуре 25⁰С

№	$C_p, \text{м}^3/\text{м}^3$	$a_p, \text{кг}/100 \text{ кг}$	время t , сек	$a_{кин}, \text{кг}/100 \text{ кг}$	$C_{вых}, \text{м}^3/\text{м}^3$
1	0,1	11,66	20	6,10	0,013
2	0,3	12,89	40	7,16	0,038
3	0,5	13,58	60	7,30	0,071
4	0,7	13,98	80	8,25	0,108
5	0,8	14,35	100	10,83	0,200
6	0,9	14,70	120	11,75	0,314
7	1,0	14,95	160	13,20	0,430
8	-	-	180	13,50	0,602
9	-	-	200	13,95	0,615

В таблице 2 $C_p, \text{м}^3/\text{м}^3$ – равновесная концентрация *n*-бутиленов в газовой фазе; $a_p, \text{кг}/100 \text{ кг}$ – равновесная концентрация *n*-бутиленов на твёрдой фазе-цеолите СаА; $a_{кин}$ – кинетические данные адсорбции *n*-бутиленов; $C_{вых}$ – выходные данные адсорбции *n*-бутиленов на цеолите СаА; t , сек – время адсорбции.

Таблица 2. Результаты расчетов равновесных кинетических и диффузионных параметров процесса адсорбции *n*-бутиленов на цеолите СаА

№	время, адсорб t, ек	$\beta_{кин} \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$	$D_c, \text{ м}^2/\text{час}$	$a_{\infty}, \text{ кг}/100 \text{ кг}$	$b, \text{ м}^3/\text{м}^3$
1	45	6,87	2,95	15,01	80,97
2	55	6,01	2,05	-	-
3	65	3,98	1,70	-	-
4	75	3,25	1,09	-	-
5	85	2,98	0,79	-	-
6	95	3,55	0,58	-	-
7	105	2,91	0,42	-	-
8	115	2,01	0,35	-	-
9	125	1,97	0,28	-	-
10	135	1,50	0,15	-	-
11	145	1,20	-	-	-
12	155	-	-	-	-

В таблице 3 приведен экспериментальный материал изотермических, кинетических и выходных показателей адсорбции изобутилена на активированном угле AP-3. Предельная адсорбция активированного угля марки AP-3 составляет 16 грам. на 100 грам. угля. В таблице 4 $C_p, \text{ м}^3/\text{м}^3$ -равновесная концентрация изобутилена в газовой фазе; $a_p, \text{ кг}/100 \text{ кг}$ -равновесная концентрация изобутилена, на твёрдой фазе-активированном угле, AP-3; $a_{кин}$ -кинетические данные адсорбции изобутилена; $C_{вых}$ -выходные данные адсорбции изобутилена на AP-3; $t, \text{ сек.}$ - время адсорбции.

Таблица 3. Экспериментальные данные адсорбции изобутилена на активированном угле марки AP-3 из смеси с изобутаном при температуре 25⁰C (равновесные, кинетические и выходные данные)

№	Изотерма адсорбции		Время, t, сек	$a_{кин}, \text{ кг}/100 \text{ кг}$	$C_{вых}, \text{ м}^3/\text{м}^3$
	$C_p, \text{ м}^3/\text{м}^3$	$a_p, \text{ кг}/100 \text{ кг}$			
1	0,1	14,52	20	8,15	0,015
2	0,2	15,75	40	9,22	0,040
3	0,4	14,60	60	9,55	0,075
4	0,6	15,35	80	10,46	0,115
5	0,8	15,90	100	12,65	0,210
6	0,9	16,15	120	13,36	0,350
7	1,0	16,05	160	13,50	0,460

Результаты расчётов параметров процесса адсорбции изобутилена на активированной угле приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты расчётов равновесных, кинетических и диффузионных параметров процесса адсорбции изобутилена на активированном угле марки AP-3

№	Время, адсорбции t, сек	$\beta_{кин} \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$	$D_c, \text{ м}^2/\text{час}$	$a_{\infty}, \text{ кг}/100 \text{ кг}$	$b, \text{ м}^3/\text{м}^3$
1	2	3	4	5	6
1	45	14,30	1,95	15,95	85,40
2	55	13,15	1,50	-	-
3	65	12,20	1,20	-	-
4	75	10,25	1,35	-	-
5	85	8,40	0,95	-	-
6	95	8,35	0,60	-	-
1	2	3	4	5	6
7	105	7,35	0,42	-	-
8	115	6,10	0,35	-	-
9	125	4,50	0,30	-	-
10	135	4,75	0,23	-	-
11	145	4,85	0,15	-	-
12	155	5,00	-	-	-

Таким образом, отражены результаты исследований процессов адсорбции из пиролизного газа остатков изобутилена, н-бутиленов и высших углеводов и решены следующие задачи для этих процессов: выбор адсорбентов, моделирование процессов, анализ экспериментального материала, расчёты параметров, определение оптимальных режимов.

Список литературы / References

1. Юрченко И.Е., Максименко А.М., Чаплин Д.Н. Состояние и перспективы производства высококонцентрированного изобутилена./ *Промышленность СК*. № 10, 1980. С.2.
2. Бабаев А.И. Повышение качества изобутилена И-1-82/83. Сообщение 1. Всесоюзный научно-технический информационный центр. № Госрегистрации 0284. 087285.
3. Гулиева С.Н. Исследования получения изобутана и изобутилена высокой чистоты. Российский Государственный Университет нефти и газа им. Губкина, 69-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ-2015». 14-16. Москва. С. 140-141.
4. Нагиев М.Ф. Теория рециркуляции и повышение оптимальности химических процессов. Москва. Наука, 1970. 350 с.
5. Шахтахтинский Т.Н., Кузнецов В.И., Зайцева З.А. Создание и развитие учения о рециркуляционных процессах в химической технологии. Баку. «Элм», 1979. 270 с.
6. Ибрагимов Ч.Ш. К методам проектирования и управления адсорбционными процессами. Баку. Изд. «Элм», 1989. 234 с.