



***ИНФОРМАЦИЯ
ПО ПРОЦЕССУ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО
ИЗОБУТИЛЕНА ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛКАУЧУКА
ПО ТЕХНОЛОГИИ "ЯРСИНТЕЗ"***

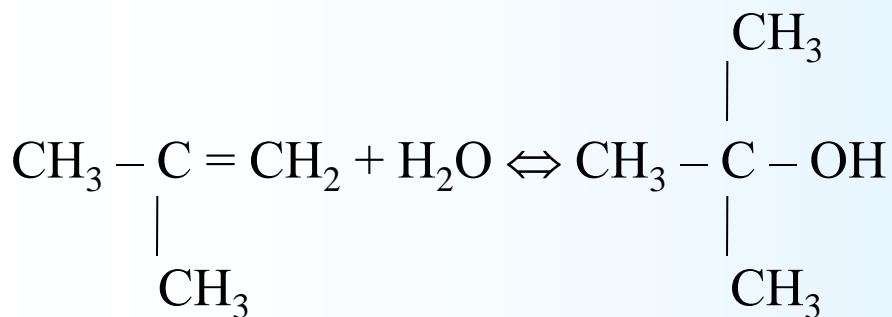
ОАО НИИ "Ярсинтез" (ранее НИИМСК) занимается технологией получения высококонцентрированного изобутилена (ВКИБ) на протяжении 40 лет.

Разработанная технология реализована на следующих предприятиях:

- с 1973 года на ОАО "Нижнекамскнефтехим" г. Нижнекамск, в настоящее время мощность по изобутилену 160000 т/год;
- с 1982 года на ОАО "Каучук" г. Тольятти, мощность по изобутилену 53000 т/год;
- с 1992 года на ОАО "Тобольский НХК" г. Тобольск, мощность по изобутилену 83000 т/год;
- с 2013 года в компании «Хейюнь» (г. Панджин, Китай), мощность по изобутилену 85000 т/год;

Получение ВКИБ основано на проведении двух последовательных стадий химического превращения:

- стадии прямой гидратации изобутилена, содержащегося в C₄- фракции, с получением водного раствора трет-бутилового спирта (ТБС);
- стадии дегидратации ТБС с выделением ВКИБ.



Технология ОАО НИИ "Ярсинтез" характеризуется:

- надежностью;
- простотой в эксплуатации и управлении процессом;
- отсутствием проблем коррозии;
- экологической чистотой;
- незначительными потерями изобутилена за счет побочных реакций.

Преимущества достигаются за счет:

- использования специальных сульфоионитных формованных катализаторов, которые обладают высокой каталитической активностью и отличными гидродинамическими характеристиками;
- проведения дегидратации ТБС в реакционно-ректификационном аппарате (РРА), в котором наиболее экономично и эффективно осуществляются обратимые реакции, особенно экзотермические.

1. Требования к качеству сырья.

1.1. Требования к исходной C_4 -фракции:

Исходная C_4 -фракция, пригодная для производства изобутилена, должна соответствовать следующим требованиям:

- содержание C_2 - C_3 -углеводородов – не более 0,5 % масс.;
- содержание C_5 -углеводородов – не более 0,5 % масс.

Содержание примесей:

- азотсодержащие примеси (в расчете на азот) – не более 3 ppm;
- сернистые соединения (в расчете на серу) – не более 5 ppm;
- карбонильные соединения (в расчете на кислород) – не более 5 ppm;
- ацетиленовые – не более 0,03 % масс. (по метилацетилену).

1.2. Требования к воде:

В качестве реакгентной воды может использоваться паровой конденсат, умягченная или обессоленная вода, соответствующие следующим требованиям:

- общее солесодержание – не более 50 мг/л;
- рН – 6,0÷9,0.

2. Качество продукции.

2.1. Товарный ВКИБ соответствует следующим требованиям:

Показатели	Нормы		
	А	В	С
1. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость		
2. Реакция среды (кислотная/ щелочная)	нейтральная		
3. Массовая доля изобутилена, %, миним.	99,95	99,93	99,90
4. Массовая доля α -бутилена, %, максим.	0,02	0,02	0,02
5. Массовая доля β -бутиленов, %, максим.	0,01	0,05	0,05
6. Массовая доля бутадиенов, %, максим.	0,02	0,02	0,02
7. Массовая доля углеводородов (C_3 и других C_4), %, максим.	0,01	0,01	0,01
8. Массовая доля углеводородов C_5 , %, максим.	0,01	0,01	0,01
9. Массовая доля изопрена, %, максим.	-	-	-
10. Массовая доля влаги, %, максим.	0,002	0,002	0,002
11. Массовая доля карбонильных соединений, %, максим.	0,0002	0,0002	0,0002
12. Ацетиленовые соединения	отсутст.	отсутст.	отсутст.
13. Массовая доля серы, %, максим.	-	-	-

2.2. Отработанная C₄-фракция.

Отработанная фракция содержит, % масс.:

- изобутилен – не более 1,0;
- ТБС – не более 0,01;
- димеры изобутилена – не более 0,01.

3. Вспомогательные материалы

3.1. Катализаторы.

В процессе используются ионитные формованные катализаторы КУ-2ФПП и КИФ, разработанные в ОАО НИИ «Ярсинтез».

3.2. Анионит.

Для очистки реагентной воды используется сильноосновный анионит.

Характеристика формованных катализаторов

Показатели	КУ-2ФПП			КИФ	
	марка А	марка А ₁	марка А ₂	марка А ₁	марка А ₂
Внешний вид	Гранулы в форме цилиндров	Гранулы в форме колец светло-серого, темно-серого или светло-желтого цвета		Гранулы в форме цилиндров серого или черного цвета	
Гранулометрический состав, мм					
- диаметр гранул	6-10	9-13	11-16	5-8	2,5-4,0
- длина	6-15	8-15	10-20	5-15	3-15
- диаметр отверстия	-	3-6	6-9	-	-
- толщина стенки, не менее	-	2,0	2,5	-	-
Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г, не менее	2,5	2,5	2,5	3,5	3,5
Каталитическая активность, %, не менее	55	55	55	70	75
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,6	0,6	0,6	0,75	0,75
Массовая доля влаги, %, не более	30	30	30	30-60	30-60

4. Описание процесса.

Производство ВКИБ состоит из следующих стадий и узлов:

1. Стадия гидратации изобутилена.

- 1.1. Узел гидратации изобутилена и очистки получаемого ТБС.
- 1.2. Узел очистки изобутана-рецикла.
- 1.3. Узел очистки циркулирующей воды.

2. Стадия дегидратации ТБС.

- 2.1. Узел дегидратации ТБС.
- 2.2. Узел компримирования, очистки и осушки изобутилена.

Гидратация изобутилена проводится при температуре $80\div 90^{\circ}\text{C}$ и давлении $1,9\div 2,1$ МПа. Конверсия изобутилена составляет более 98 %.

Дегидратация ТБС осуществляется в аппарате реакционно-ректификационного типа. Температура в слое катализатора менее 100°C при давлении $0,17\div 0,27$ МПа.

5. Описание технологической схемы.

Принципиальная технологическая схема процесса получения ВКИБ представлена на рисунке 1.

Исходная C_4 -фракция и вода поступают в гидрататор R-10, представляющий собой трехфазный реактор, работающий в реакционно-экстракционном режиме на ионитном формованном катализаторе КУ-2ФПП. В реакторе предусмотрен промежуточный вывод продукта реакции – ТБС в углеводородной фазе, который идет на ректификацию в колонну С-20. Очищенные от ТБС углеводороды из колонны С-20 направляются обратно в гидрататор. Отбираемый из куба R-10 водный раствор ТБС и кубовый продукт колонны С-20 очищают в отгонной колонне С-30 от углеводородов, которые возвращаются в процесс дегидрирования изобутана. С верха гидрататора C_4 -углеводороды поступают в колонну С-40 на ректификацию.

С верха колонны С-40 выводится отработанная С₄-фракция. Из куба колонны выводится фракция тяжелокипящих компонентов.

Тяжелокипящими компонентами являются продукты побочных реакций, протекающих в гидрататоре. Все они являются высокооктановыми веществами и могут быть направлены на смешение в бензины.

Из нижней части отпарной колонны С-30 водный раствор ТБС направляется в реактор R-50 с реакционной зоной, заполненной катализатором КИФ. Пары с верха дегидрататора поступают в парциальный конденсатор, откуда сконденсировавшийся ТБС возвращается в дегидрататор в виде орошения, а газообразный изобутилен-сырец отмывается водой в колонне С-60. Кубовый продукт R-50 возвращается в гидрататор. Экстракт из колонны С-60 поступает в дегидрататор. Пары с верха колонны С-60 направляются на компримирование, очистку и осушку изобутилена, проводимые в аппаратах X-70, С-80, С-90 соответственно. Кубовый продукт колонны С-90 – товарный ВКИБ – выводится с установки.

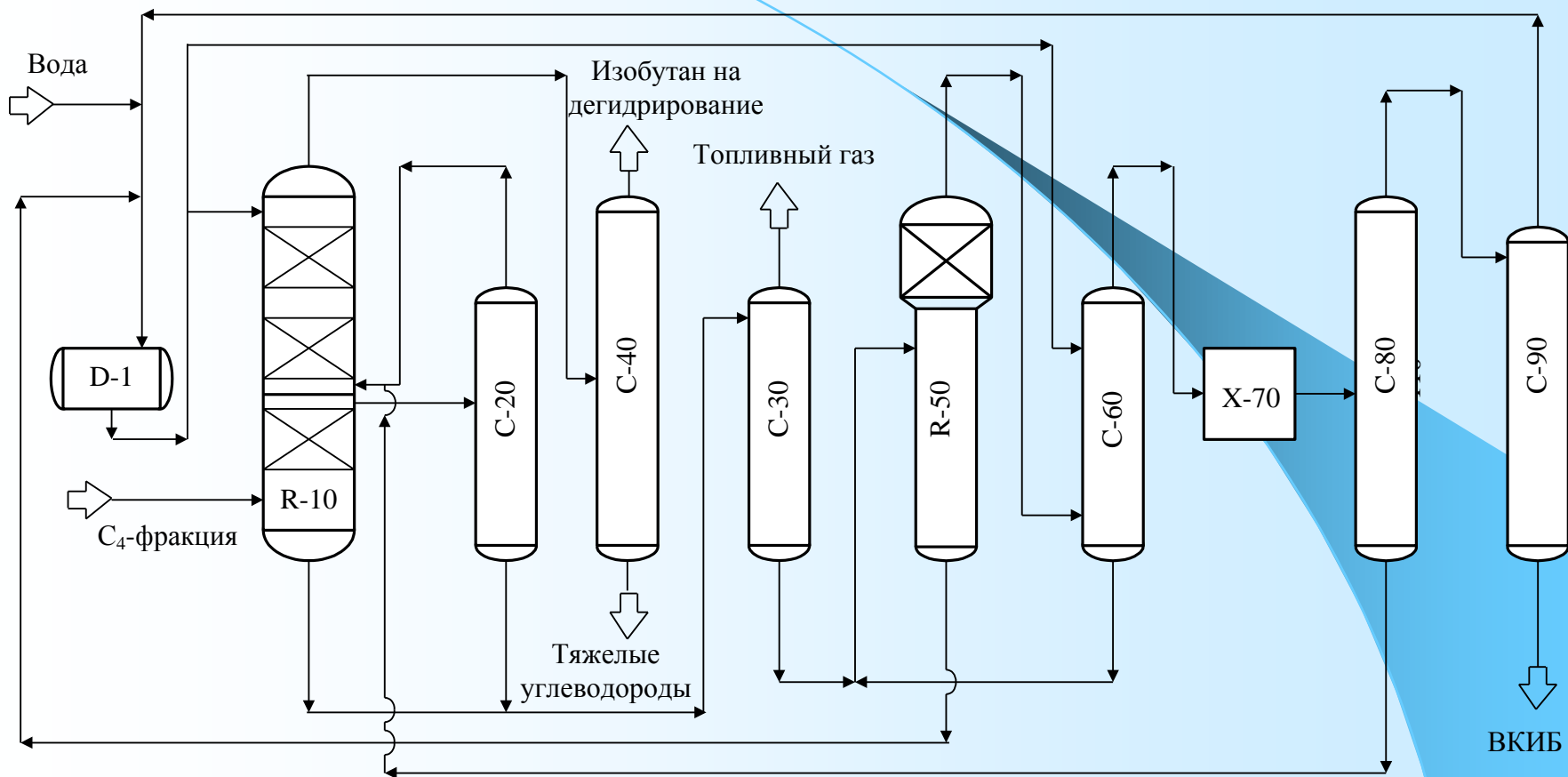


Рисунок 1. Схема производства высококонцентрированного изобутилена

6. Сведения об отходах, стоках и выбросах с установки.

6.1. Сточные воды

Сточными водами процесса является вода регенерации и отмывки анионитовых фильтров. Характеристика сточной воды приведена в следующей таблице.

Характеристика сточной воды

Наименование показателей сточной воды. Единицы измерения показателей	Значение показателей качества сточных вод				
	Вода после взрыхления анионита в фильтрах	Вода регенерации анионита	Вода промывки после регенерации анионита		Общий сток регенерации анионита и взрыхления
			медленная отмывка	быстрая отмывка	
<u>Водные стоки с анионитных фильтров 1F-160</u>					
Содержание, г/л					
- едкий натрий		22,0	10,81	1,35	1,64
- сернокислый натрий		13,2	6,49	0,85	3,11
Содержание ТБС, мг/л	200				37,7
- величина рН		13÷14	13÷14	12÷13	13÷14
- ХПК, мг/л					40
Количество на тонну товарного изобутилена, л/т	4,7	3,9	4,0	15,7	28,4

6.2. Твердые отходы

Твердыми отходами процесса являются:

- отработанные катализаторы КУ-2ФПП и КИФ, которые отправляются для захоронения на полигон промышленных и бытовых отходов или направляются поставщику на регенерацию;
- анионит вывозится на полигон для захоронения промышленных отходов.

Технологические вредные выбросы в атмосферу отсутствуют.

7. Материальное исполнение.

В связи с повышенной коррозионной агрессивностью используемого катализатора реактор R-10, колонну С-20 и их трубопроводы, емкости, теплообменники и насосы, а также реакционную и нижнюю ректификационную зоны РРА рекомендуется выполнить из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

Остальное технологическое оборудование выполняется из углеродистой стали.

8. Площадь промышленной площадки.

Установка синтеза ВКИБ размещается на площади:

- стадия гидратации процесса извлечения изобутилена – 30х75 м;
- стадия дегидратации процесса извлечения изобутилена – 20х90 м.

9. Эксплуатационные затраты.

Расходные коэффициенты на 1 тонну товарного изобутилена

Наименование показателей	Единицы измерения	Значение показателя
1. Сырье:		
- Изобутан-изобутиленовая фракция	т	2,49
- в т.ч. изобутилен	т	1,038
2. Вспомогательные материалы:		
- Катализатор КУ-2ФПП	кг абс. сух.	0,43
- Катализатор КИФ-Т	кг абс. сух.	0,19
- Анионит	кг	0,11
- Едкий натр (100 %)	кг	0,10
3. Энергосредства:		
- Пар (0,6 МПа)	т	2,8
- Вода оборотная ($\Delta t=10^{\circ}\text{C}$)	м^3	135
- Холод ($0\div 2^{\circ}\text{C}$)	тыс. ккал	72,14
- Электроэнергия	кВт. час	200
- Сжатый воздух технологический	нм^3	0,4
- Азот	нм^3	0,4
- Обессоленная вода	м^3	0,03
4. Побочные продукты:		
- Изобутан-рецикл	т	1,452
- Димерная фракция	кг	13,92