

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им.академика М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

ГУЛИЕВА СЕВИНДЖ НИЗАМИ кызы

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ
ИЗОБУТАНА, ИЗОБУТИЛЕНА И БЕНЗОЛА ИЗ ИЗОБУТАН-
ИЗОБУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА**

Специальность: 3303.01-Химическая технология и инженерия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени
доктора философии по технике

БАКУ-2017

Диссертационная работа выполнена в Азербайджанском Государственном Университете Нефти и Промышленности

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки, доктор технических наук,
профессор Ч.Ш.ИБРАГИМОВ

Официальные оппоненты: Член-корресп. НАН Азербайджанской Республики, доктор технических наук,
профессор Я.И.РУСТАМОВ

Доктор технических наук,
профессор А.Г. НАГИЕВ

Ведущая организация: Бакинский Государственный Университет, кафедра «Нефтехимия и химическая технология»

Защита состоится «22» 09 2017 в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета Д01.021 при Институте Катализа и Неорганической Химии им.академика М.Ф.Нагиева по адресу:
Аз.1143, пр.Г.Джавида 113, email: kqki@kqki.science.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Катализа и Неорганической Химии им.академика М.Ф.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета,
доктор философии по химическим наукам

С.А.Алиева

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Развитие химической промышленности сопровождается резким увеличением производства синтетических волокон, пластмасс, каучука, моющих средств и других продуктов, основным сырьем для получения которых служат изобутилен, бензол и др. Возрастающие потребности народного хозяйства в чистых изобутане и изобутилене требуют разработки новых эффективных методов их получения из доступных источников сырья-продуктов пиролиза. Математические модели обеспечивают успешность решения задач оптимизации, проектирования, управления и масштабирования химических процессов, что позволяет в кратчайшие сроки переходить от изучения реакций в лабораторных условиях к ее промышленному внедрению.

Широко используется извлечение изобутилена из смесей углеводородов например фракции пирогаза C_4 , методом экстракции растворами серной кислоты. Этот метод продолжает находиться в эксплуатации и, более того, вводятся новые мощности в Японии и Италии.

Извлечение изобутилена из фракции C_4 пирогаза серной кислотой до недавнего времени проводилось на производственном объединении СИНТЕЗкаучук. Это фракция получалась пиролизом углеводородного сырья. Наряди с методом пиролиза, фракция C_4 получается во время переработки нефти методом каталитического крекинга. Этот метод получения фракции C_4 осуществляется также на Бакинском Нефтеперерабатывающем заводе имени Гейдара Алиева. Получение фракции C_4 методом пиролиза углеводородов отличается тем, что в этом случае количество бутадиена в его составе намного больше, чем в случае получения фракции C_4 методом каталитического крекинга.

В настоящее время имеется много нерешенных 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 создает дополнительные проблемы как в технологическом аспекте, так и в управлении процессами. Поэтому возникает необходимость пересмотра технологии, в том числе и математических моделей, подобных процессов.

Учитывая вышеизложенное, перед нами поставлена цель: исследовать методы получения высоко-чистых 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. Современная химическая, нефтеперерабатывающая промышленности, требуют получение сверхчистых продуктов, разработки безотходных процессов, максимальное использование сырья, активности катализаторов и адсорбентов, интенсификация нефтехимических процессов. В связи с этим особую актуальность приобретает адсорбционно-рециркуляционные процессы.

Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что решаемые в данной диссертационной работе проблемы актуальны.

Целью настоящей диссертационной работы является создание технологии получения высокочистых изобутилена и изобутана из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа. Для достижения этой цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

- собран и analyzed материал, промышленного метода получения изобутана и изобутилена из фракции C_4 пиролизного газа;

- разработан метод, предложена принципиальная технологическая схема модификации промышленной установки для получения высокочистых изобутана и изобутилена из смеси углеводородов фракции C_4 пиролизного газа (на новизну способа и технических решений подтвержден патентом № 120160072 и решением Азпатента от «03» 08.2016 г., о выдаче патента на изобретение);

- построена математическая модель процессов извлечения изобутана и изобутилена из пиролизного газа фракции C_4 ;

- проведены кинетические исследования основных реакций для получения чистых изобутана и изобутилена;

- исследованы процессы доочистки от примесей фракций изобутана и изобутилена адсорбционным методом;

- определен оптимальный режим процессов, идущих в адсорберах.

Научная новизна диссертационной работы. Научно обоснована возможность получения высокочистых изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа.

Разработан новый метод повышения чистоты изобутана и изобутилена выделенных с помощью серной кислоты из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа C_4 .

Впервые предложено внедрение на технологическую схему процесса выделения углеводородов изобутана и изобутилена из изо-

бутан-изобутиленовой фракции пирогаза адсорбционных установок, с помощью которых получают высокочистые фракции изобутана и изобутилена. Эффективность этих изменений доказана проведением научных исследований.

Разработаны кинетическая и математическая модели процессов получения высокочистых изобутана и изобутилена для процессов, происходящих в модифицированной технологической установке.

Новизна разработанного метода и технических решений подтвержден вышеуказанным патентом.

Практическая ценность работы. Разработанный метод повышения чистоты изобутилена и изобутана, а также внедрение на технологическую схему выделения изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза двух адсорбционных аппаратов, могут быть эффективно использованы проектировщиками для модификации технологической схемы и производителями для управления с использованием разработанных кинетической и математической моделей.

Публикация и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 17 научных трудов, в том числе 13 статей, 4 тезиса и получен 1 патент. Основные результаты работы доложены на научно-практических конференциях.

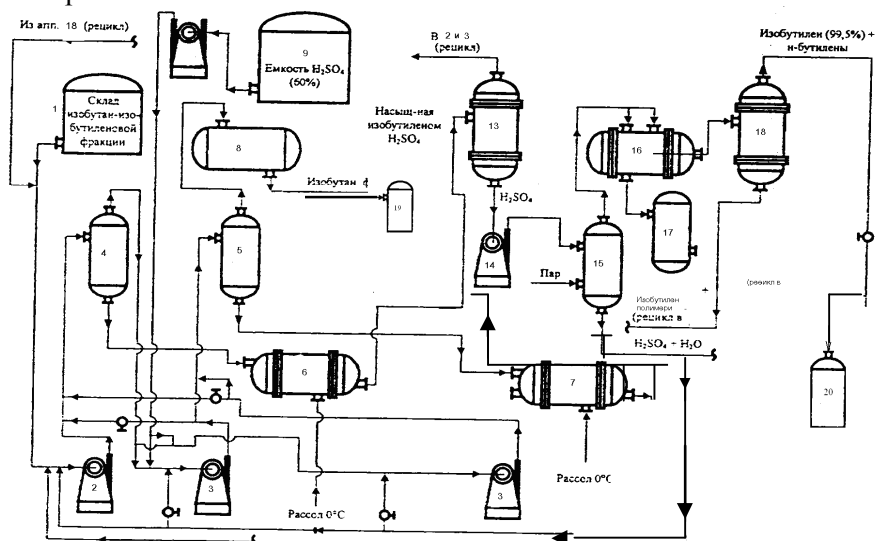
Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5-ти глав, выводов, списка литературы, включающий 208 наименований. Материал изложен на 166 страницах, содержит 23 таблиц и 34 рисунков.

Краткое содержание работы

Первая глава посвящена сбору и анализу по теме диссертации литературного и заводского материала. Анализ литературного материала получения чистых индивидуальных углеводородов из пиролизного газа нефтяного сырья показал, что в настоящее время не достигнуто получение сверхчистых изобутилена и изобутана, которые не удовлетворяют потребности народного хозяйства, где используются эти углеводороды.

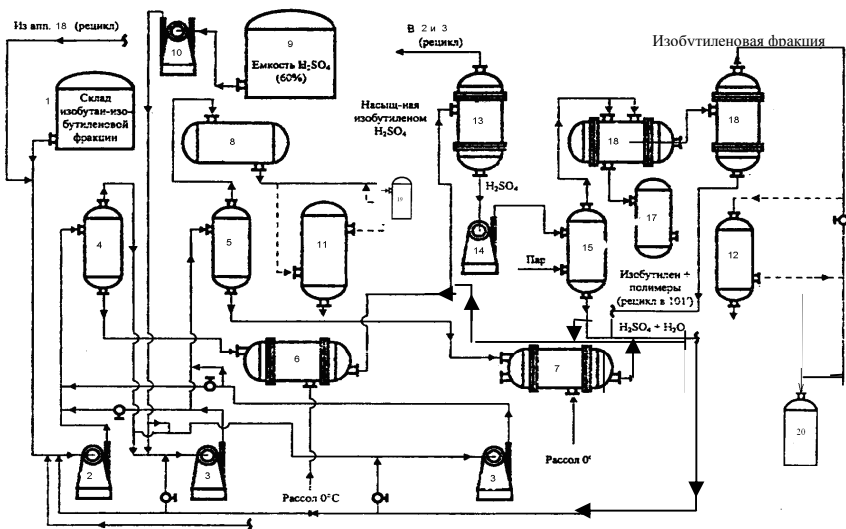
Во второй главе приведена технология получения чистых изобутана и изобутилена из смеси углеводородов фракции C_4 пирогаза. Изложен промышленный метод и принципиальная технологическая схема установки получения фракций изобутана и изобутилена, а также предлагаемый нами метод и технологическая модифицированная схема установки получения высокочистых изобутана и изобутилена из

фракции C_4 пирогаза. Заводская и модифицированная схемы приведены на рис.1 и 2.



Из апп.13 изобутилен+н-бутилен (рецикл) Частично насыщенная H_2SO_4 (рецикл)

Рис.1. Принципиальная технологическая схема промышленного метода выделения изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза



Из апп.13 изобутилен+н-бутилен (рецикл) Частично насыщенная H_2SO_4 (рецикл)

Рис.2. Модифицированная технологическая схема

Обозначения на рисунках 1 и 2:

1-склад изобутан-изобутиленовой фракции, 2,3-смесительные насосы, 4,5-реакторы-отстойники, 6,7-холодильники, 8-сборник, 9-емкость, 10-насос, 11,12-адсорберы, 13,15,18-колонны, 14-насос, 16-конденсатор, 17-отстойник, 19-ёмкость чистого изобутана, 20-ёмкость чистого изобутилена.

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

Состав и количество изобутан-изобутиленовой фракции, поступающей на выделение изобутилена и изобутана приведены в таблице 1.

Изобутан-изобутиленовая фракция поступает в реактор 4, в который также поступает частично насыщенная серная кислота, а свежая серная кислота поступает в реактор 5, куда подается изобутан-изобутиленовая фракция из смесительного насоса 3.

Таблица 1

Состав изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза

№№	Наименование	Молекул- вес	кг/час	вес. %	мол/час	мол%
1.	C ₃	44	40	0,4	0,91	0,5
2.	Изобутилен	56	4713	44,1	84,2	44,8
3.	Н-бутилены	56	383	3,6	6,84	3,7
4.	Изобутан	58	5339	49,9	92,9	49,1
5.	Н-бутан	58	189	1,8	3,26	1,7
6.	C ₅ и выше	72	21	0,2	0,29	0,2

Из емкости 9 свежая серная кислота по насосам 10 подается в насосы 3 и 2, а далее в реакторы.

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

Полученный изобутилен-ректификат содержит 0,5% (184 тон/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 изобутилена

адсорбентом-активированным углем марки АР-3, а изобутиленовой фракции от н-бутиленов-цеолитом СаА с использованием блоков адсорбции 11 и 12, установленных соответственно на выходе изобутановой и изобутиленовой фракций, позволяют увеличить степень чистоты изобутана и изобутилена до 99,9%.

Третья глава посвящена моделированию и исследованию процессов извлечения изобутана и изобутилена из пирогаза фракции С₄.

Ниже приведены разработанные нами математические модели процессов, осуществляемых в отдельных узлах технологической системы.

Процессы в адсорбционных аппаратах 11 и 12 описаны уравнениями материального баланса (1), кинетики (2), диффузии (3)

$$\frac{\partial C_j}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial C_j}{\partial x} = -\beta_j(C_j - C_{pj}) + D_{oj} \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2}, \quad (1)$$

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

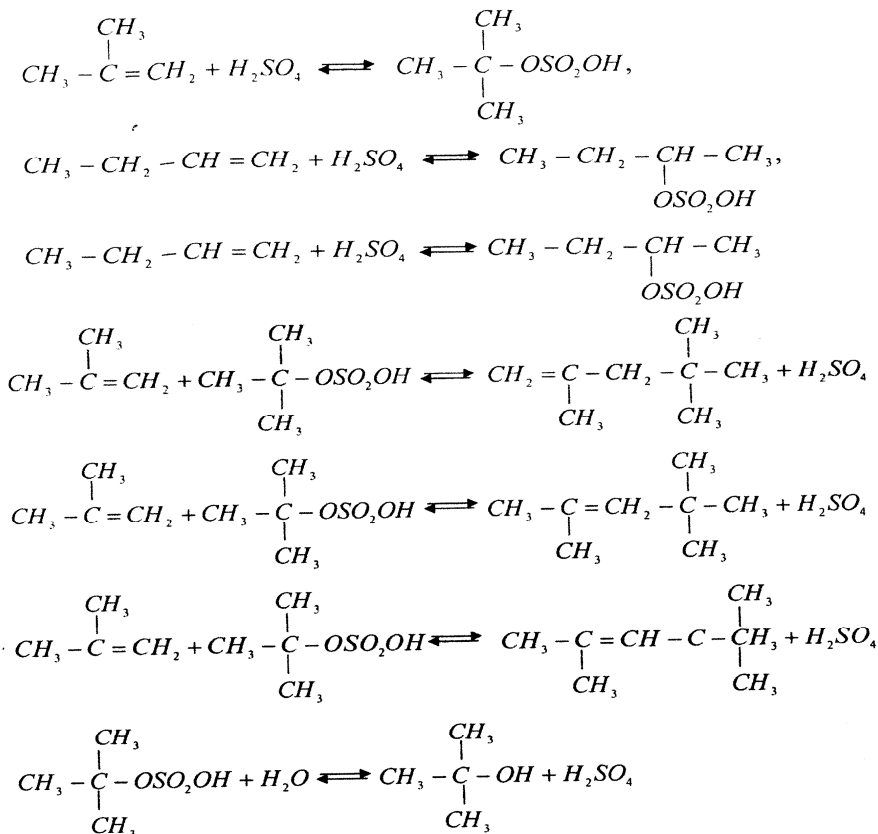
$$\frac{\partial a_j}{\partial \tau} = D_{cj} 4\pi R^2 N \left(\frac{\partial C_j}{\partial r} \right)_{r=R}. \quad (3)$$

Здесь: D_{oj} – эффективный коэффициент диффузии), м²/с; ω – скорость потока сплошной фазы, м/с; β_j – коэффициент массообмена, 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 объема.

В четвертой главе приведены некоторые результаты кинетических исследований процесса получения высокочистых изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза.

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

Основные реакции идущие в реакторе следующие:



Полученная на основе этого механизма реакции кинетическая модель процессов поглощения изобутилена, димеров и нормальных бутиленов серной кислотой состоит из следующих уравнений:

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

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

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

где C_o, C – начальная и переменная концентрации изобутилена в углеводородной фракции, моль/дм³; $v_{угл}$ – расход объема углеводородной фазы, дм³/ч; $v_{кис}$ – объемный 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_0 – приведенная константа скорости реакции образования димеров, моль/дм³; k_4 – предэкспоненциальный множитель, моль/дм³; τ – время реакции,

С помощью этих уравнений проведены расчеты параметров, некоторые результаты которых приведены ниже.

Расчеты отражены на рисунках 3-6.

Из рис.3 видно, что с течением времени концентрация изобутилена в углеводородной фракции резко уменьшается и приближается к нулю. Самое резкое уменьшение концентрации изобутилена достигается при следующих значениях управляемых параметров:

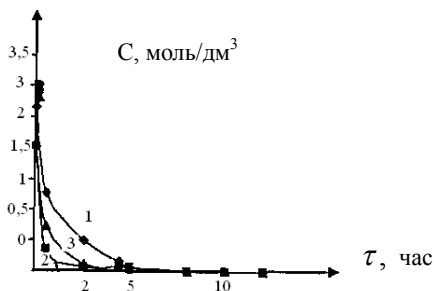


Рис.3. Зависимость концентрации изобутилена в углеводородной фракции от времени и параметров, влияющих на реакцию: 1, 2 и 3 кривые функции $C(\tau)$ соответственно при минимальном, максимальном и среднем значениях параметров -

$$C_0, T, \frac{v_{кис}}{v_{угл}}, C_k$$

$C_0 = 5$ моль/дм³, $T = 327\text{K}$, $\beta = 0,7$, $C_k = 0,6$ (мас%). Через час после начала процесса концентрация изобутилена достигает почти до нуля, а при значениях $C_0 = 2,5$ моль/дм³, $T = 309\text{K}$, $\beta = 0,2$, $C_k = 0,52$ она достигается через 5 часов.

На рис.4 отражены показатели зависимости образования димеров при извлечении изобутилена серной кислотой из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза от времени и параметров реакции. Видно, что получение димеров в этих условиях небольшое, т.е. в порядке $C_g = 10^{-4}$ моль/дм³.

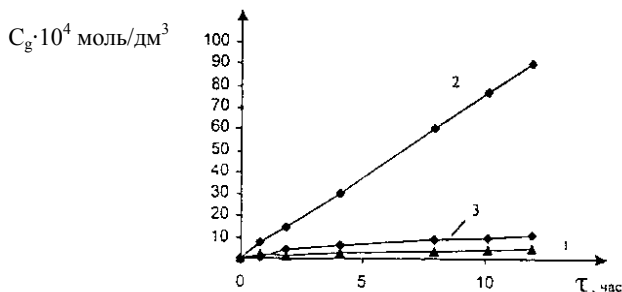


Рис.4. То же, что и на рис.3, для концентрации димеров в углеводородной фракции.

Максимальное количество димеров получается при $C_k = 0,6$, $T = 327\text{K}$, $\tau = 12$ часов, в количестве $C_g = 90,75 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, а минимальное количество при $C_k = 0,52$, $T = 309\text{K}$, $\tau = 12$ часов, в количестве $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

На рис.5. показано, что нормальные бутилены в приведенных на рис. условиях поглощаются серной кислотой крайне медленно. В течение 12 часов реакции концентрация *n*-бутиленов уменьшается в углеводородной фракции всего на 0,1-0,5 мас. % по отношению к их начальной концентрации.

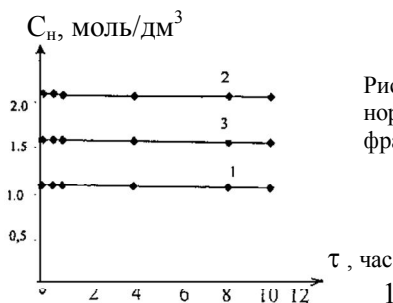


Рис.5. То же, что и на рис.3, для концентрации нормальных бутиленов в углеводородной фракции.

Как видно из рис.6, с повышением температуры от 309 до 327 К изменения концентраций изобутилена димеров и *n*-бутиленов идут совершенно по разному. При постоянных средних значениях управляемых параметров $C_n=3,75$ моль/дм³, $C_k=0.56$, $\beta = 45$, $C_{но} = 1.62$ моль/дм³ и через час после начала реакции получается следующее положение: при температуре реакции 309К, через час остаток изобутилена в углеводородной фазе составляет 0,68 моль/дм³.

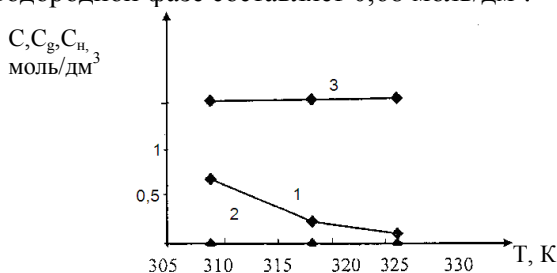


Рис.6.Зависимость концентрации изобутилена (1), димеров (2) и нормальных бутиленов (3) от температуры реакции.

Другая картина наблюдается для случая 0441 влияния температуры на концентрацию *n*-бутиленов. В этих условиях практически изменение C_n не наблюдается. Таким образом, формулы (4)-(6) адекватно описывают расченный и экспериментальный материал. Они отличаются в среднем менее на 10-ти мас. %.

В пятой главе отражены результаты исследований процессов адсорбции из пиролизного газа остатков изобутилена, *n*-бутиленов и высших углеводородов и решены следующие задачи для этих процессов: выбор адсорбентов, моделирование процессов, анализ экспериментального материала, расчёты параметров, определение оптимальных режимов.

Математическая модель процессов адсорбции изобутилена, *n*-бутиленов, бензола и высших углеводородов состоит из следующих уравнений: (1),(2),(3). Ниже приведены некоторые результаты расчетов.

В таблицах 2 и 3 приведены экспериментальные и расчетные данные изотермы, кинетики, выхода адсорбции *n*-бутиленов на цеолите СаА и расчеты кинетических, диффузионных и изотермических параметров.

Таблица 2

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

№	C_p , м ³ /м ³	a_p , кг/100 кг	время t , сек	$a_{кин}$, кг/100 кг	$C_{вых}$, м ³ /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 м³/м³-равновесная концентрация *n*-бутиленов в газовой фазе; a_p , кг/100 кг-равновесная концентрация *n*-бутиленов на твердой 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 3

Результаты расчётов равновесных кинетических и диффузионных параметров процесса адсорбции *n*-бутиленов на цеолите СаА

№	время, адсорб t , ек	$\beta_{кин} \cdot 10^3$ сек ⁻¹	D_c , м ² /час	a_{∞} , кг/100 кг	b , м ³ /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 4 приведен экспериментальный материал изотермических, кинетических и выходных показателей адсорбции изобутиле-

на 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 твердой фазе-активированном угле, AP-3; $a_{\text{кин}}$ -кинетические данные адсорбции изобутилена; $C_{\text{вых}}$ -выходные данные адсорбции изобутилена на AP-3; t , сек- время адсорбции.

Таблица 4

Экспериментальные данные адсорбции изобутилена на активированном угле марки AP-3 из смеси с изобутаном при температуре 25°C (равновесные, кинетические и выходные данные).

№	Изотерма адсорбции		Время, t , сек	$a_{\text{кин}}$, $\text{кг}/100 \text{ кг}$	$C_{\text{вых}}$, $\text{м}^3/\text{м}^3$
	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 приведены в таблице 5.

Таблица 5.

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

№	Время, адсорбции t , сек	$\beta_{\text{кин}} \cdot 10^3$ сек^{-1}	D_c , $\text{м}^2/\text{час}$	a_{∞} , $\text{кг}/100 \text{ кг}$	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	-	-	-

В таблицах 6 и 7 приведены кинетические, выходные и равновесные данные адсорбции бензола и высших углеводородов на активированном угле АР-3, где C_0 , C , C_p - начальная, текущая и равновесная концентрация смеси бензола и высших углеводородов, a_0, a, a_p – насыщенная текущая и равновесная их концентрации на АР-3; t -время адсорбции; v – линейная скорость подачи газа в адсорбер; T -температура адсорбции; d -диаметр зерен АР-3.

Таблица 6

Равновесные данные адсорбции смеси бензола и высших углеводородов при условиях: $C_0 = 0,01 \text{ кг/м}^3$; $a_0 = 102,26 \text{ кг/м}^3$; $T = 25^\circ\text{C}$; $d=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

№	$v = 1,0 \text{ м/с}$		$v = 0,667 \text{ м/с}$	
	$C_p \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$	$a_p, \text{ кг/м}^3$	$C_p \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$	$a_p, \text{ кг/м}^3$
1	0,20	2,60	0,18	5,80
2	0,60	11,00	0,60	11,00
3	1,88	21,70	1,70	27,00
4	2,10	33,00	4,40	64,60
5	3,59	54,40	5,40	76,00
6	4,40	64,60	6,06	83,80
7	5,06	74,60	6,88	92,60
8	6,06	83,80	7,50	98,40
9	6,88	92,60	7,75	101,30
10	7,75	101,30	-	-

Таблица 7.

Кинетические и выходные данные адсорбции смеси бензола и высших углеводородов при условиях: $C_0=0,01 \text{ кг/м}^3$; $a_0=102,26 \text{ кг/м}^3$; $T=25^\circ\text{C}$; $d=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

№	$v = 1,0 \text{ м/с}$			$v = 0,667 \text{ м/с}$		
	$t, \text{ сек}$	$C_p, \text{ кг/м}^3$	$a, \text{ кг/м}^3$	$t, \text{ сек}$	$C, \text{ кг/м}$	$a, \text{ кг/м}^3$
1	1140	0,0002	0,02	1920	0,0005	2,60
2	1320	0,001	6,70	2100	0,0010	6,60
3	1380	0,002	15,00	2280	0,0025	19,00
4	1500	0,003	23,40	2460	0,0060	48,20
5	1600	0,005	39,80	2580	0,0072	58,40
6	1680	0,006	48,20	2700	0,0080	65,50
7	1710	0,007	58,60	3000	0,0090	73,20
8	1850	0,008	65,00	3300	0,0097	79,71
9	1980	0,009	73,20	3480	0,0099	81,50
10	2400	0,010	81,80	-	-	-

В пятой главе приведён также метод оптимизации, определение экономической эффективности процессов адсорбции изобутилена, н-бутиленов, бензола и высших углеводородов.

Для выражения экономической целесообразности и хозяйственной необходимости проектирования адсорбционного узла очистки пирогаза от остатков изобутилена, н-бутиленов и бензола требуется разработка технико-экономических обоснований. Но, прежде всего, необходимо решить задачу оптимизации проектируемого процесса, позволяющую определить оптимальные технологические и конструктивные параметры процесса.

Целевая функция для нахождения оптимальных параметров должна быть связана с экономическими показателями процесса.

В качестве целевой функции наиболее часто используют показатель приведенных затрат.

$$Z_n = (Z_{zn} + Z_e + Z_g) + E \cdot (Z_m + Z_a), \quad (7)$$

где Z_m и Z_a – затраты на металл и адсорбент, Z_{zn} – затраты на греющий пар, Z_e – затрат на охлаждающую воду, Z_g – затраты на электроэнергию на преодоление гидравлического сопротивления при прохождении потока через слой адсорбента.

В качестве примера приведем метод оптимизации и определения экономической эффективности процесса адсорбции изобутилена на активированном угле AP-3.

При определенной производительности установки и качественного показателя процесса адсорбционной очистки изобутановой фракции от изобутилена ($C_{\text{вых}}=0,01 \cdot C_0$) на параметры оптимизации возлагаются следующие ограничения:

$$T_g \leq 350; \quad 20 \leq T_a \leq 30; \quad \vartheta_z < \vartheta_m$$

ϑ_m – максимальная скорость газа; T_g – температура; ϑ_z – скорость газа.

При зафиксированных значениях $G = 32238 \text{ м}^3/\text{ч}$; $C_0 = 10 \text{ г/м}^3$ получены следующие оптимальные параметры адсорбционного узла промышленного процесса доочистки изобутановой фракции от изобутилена:

$$\vartheta_z = 0,333 \text{ м/с}; \quad d = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}; \quad t_{np} = 4080 \text{ с}; \quad t_p = 6480 \text{ с}; \quad D = 1,85 \text{ м};$$

$$H_{\text{раб}} = 0,0714 \text{ м}; \quad H = 8,56 \text{ м}; \quad \frac{\Delta P}{H} = 0,0489; \quad \Delta P = 0,42 \text{ атм}; \quad G_a = 9314 \text{ кг};$$

$$T = 20^\circ \text{C}; \quad P_{\text{ex}} = 10 \text{ атм}; \quad \tau_a = 28800 \text{ с}.$$

Критерием технико-экономической оценки адсорбционной доочистки пирогаза от бензола в неподвижных слоях активированного угля AP-3, явля-

ется минимум приведенных затрат (7). Расчет проведенный далее произведен в соответствии с методикой по определению экономической эффективности использования в народном хозяйстве новой техники, изобретений, рационализаторских предложений.

Определена ожидаемая экономическая эффективность сооружения и эксплуатации крупнотоннажной промышленной адсорбционной установки мощностью 209 тыс. т/год для доочистки изобутановой фракции от изобутилена составляет 60 тыс долл./год.

Оптимизация и определение экономической эффективности процессов адсорбции н-бутиленов и бензола осуществляется таким же методом как и для изобутановой фракции.

ВЫВОДЫ

1. Исследованиями обоснована возможность и разработана технология процессов получения высокочистых изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа C_4 .

2. В результате проведенных научных исследований разработан метод повышения чистоты фракций изобутана и изобутилена, выделенных с помощью серной кислоты из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа

3. Впервые предложено внедрение на заводскую технологическую схему выделения углеводородов изобутана и изобутилена из фракции C_4 пирогаза адсорбционных установок, с помощью которых доказано получение изобутан и изобутиленовых углеводородов чистотой 99,9%.

4. Предложена принципиальная технологическая схеме модификации промышленной установки для получения высокочистых изобутана и изобутилена.

5. Впервые 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 бутиленов выбран цеолит марки CaA.

6. Установлено, что изобутановая фракция уносит с собой в количестве 876000 кг/год изобутилена, а изобутиленовая фракция уносит с собой 184000 кг/год. н-бутиленов, которые создают много проблем. Использование результатов исследований данной работы позволяют: 1) предотвратить потери ценных продуктов-изобутилена 876 тон/год, н-бутиленов 184 тон/год; 2) предотвратить ухудшение каче-

ства изобутиленовой и изобутановой фракции пирогаза; 3) предотвратить ухудшение экологического состояния при использовании изобутановой и изобутиленовой фракций.

7. Проведены кинетические исследования основных реакций и разработана кинетическая модель процессов получения чистых изобутилена и изобутана.

8. Впервые разработана комплексная математическая модель всех процессов, происходящих в системе выделения серной кислотой из пирогаза фракции C_4 изобутана и изобутилена и доочистки их адсорбционным методом, с учётом принципов теории рециркуляции, с помощью которой рассчитаны параметры процессов.

9. С конкретным примером предложены методики оптимизации процессов адсорбции изобутилена, *n*-бутиленов, бензола, рассчитаны оптимальных параметров и определены экономическая эффективность данных процессов.

10. Новизна разработанного метода и технических решений данной работы подтвержден патентом и одобрено заводским актом.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. İbrahimov Ç.Ş., Quliyeva S.N. Piroliz prosesləri texnologiyasına resirkulyasiya nəzəriyyəsinin tətbiqi. Akad.M.Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları II s. Bakı, 2013, s.177-182

2. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И., Гулиева С.Н. Моделирование процессов системы разделения компонентов фракций пиролиза нефтяных углеводородов. Вестник Азерб. Инженерной Академии том.5 №4, 2013 г., с.73-84

3. Ибрагимов Ч.Ш., Гулиева С.Н., Садыгова Н.А. Исследование и расчёты рециркуляционных параметров процессов выделения бензола и тяжелых углеводородов из пиролизного газа. «Экоэнергетика» Научно-технический журнал. №2, 2013, с.17-25

4. Гулиева С.Н. Кинетические исследования реакции разложения изобутил-серного экстракта в процесс выделения изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза Известия высших технических учебных заведений Азербайджана том 15, №3, 2013, с.47-50

5. Гулиева С.Н., Ибрагимов Ч.Ш., Алиев С.А. Исследование процесса извлечения тяжёлых углеводородов из лёгких фракций пиролизных газов. Известия высших технических учебных заведений Азербайджана том 16, №1, 2014, с.

6. Quliyeva S.N., İbrahimov Ç.Ş. Piroliz qazından təmiz izobutan və izobutilenin alınması prosesinin tədqiqi. Ümummilli Lider Heydər Əliyevin 91-ci ildönümünə həsr olunmuş VIII Respublika Elmi konfr.materialları Bakı, 2014, s.155-156

7. Ибрагимов Ч.Ш., Гулиева С.Н., Набиев Н.И., Рамазанова Э.М., Дашдамиров Ф.А. Кинетические исследования процесса получения чистого изобутилена из пиролизного газа нефтяного сырья. Журнал «Нефтегазовые технологии», Москва, №3, 2015, с.44-48

8. Гулиева С.Н. Исследования получения изобутана и изобутилена высокой чистоты. Российский государственный университет нефти и газа им. Губкина (национальный исследовательский университет) 69-я Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ-2015», 14-16 апреля, Москва с.140-141

9. Гулиева С.Н. Исследования получения изобутана и изобутилена высокой чистоты. «Нефть и газ-2015», Сборник трудов, Москва с.328-339

10. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И., Гулиева С.Н. Получение глубоко-кочистых изобутана и изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза. ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, «Нефтепереработка и нефтехимия» журнал, Москва, 2015, №9 с. 15-19.

11. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А. И., Гулиева С.Н. Кинетические исследования процесса получения высокочистого изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции пирогаза. ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, «Нефтепереработка и нефтехимия» журнал, Москва, 2016, №5,

12. Ибрагимов Ч.Ш., Гулиева С.Н. . Исследования получения изобутана и изобутилена высокой чистоты МИНОБРНАУКИ РОССИИ Ухтинский государственный технический университет Памяти первого главы Республики Коми Юри Алексеевич Спиридонова посвящается Материалы межрегиональной научной-технической конференции 2-3ноября 2015 г, Ухта, УГТУ,2016 с. 127-132.

13.. Ибрагимов Ч.Ш Гулиева С.Н. . Адсорбция из пиролизного газа остатков изобутилена, н-бутиленов и высших углеводородов. Издательство «Проблем науки» Россия Журнал «Наука, техника образование» №6,. 2016 г. стр.27-35.

14. Рамазанова Э.Э, Ибрагимов Ч.Ш., Гулиева С.Н. Дашдемиров Ф.А.. Анализ реакции получения изобутилена из пиролизного газа. Журнал «Азерб.Нефтяное Хозяйства», №11, 2016 г.

15. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А. И., Ибрагимова С.М., Гулиева С.Н., Джавадова Ф.Г.. Разработка и исследование процесса получения

изобутана и изобутилена высокой чистоты из изобутан-изобутиленовой фракции пиролизного газа. Журнал «Азерб.Нефтяное Хозяйства», №5 , 2017 г.

16. Ибрагимов Ч.Ш., Юсубов Ф.В., Гулиева С.Н.. Кинетическая модель реакции разложения изобутил-серного экстракта. Актуальные вопросы научных исследований. Сборник научных трудов по материалам XII Международной научно-практической конференции г. Иванова, 2017, с. 13-18.

17. İbrahimov Ç.Ş., Babayev Ə.İ. İbrahimova S.M, Quliyeva S.N.. İzobutan və izobutilenin piroliz qazının C₄ - fraksiyasının karbohidrogen qarışığının karbohidrogen qarışığından ayrılması üsulu və onun həyata keçirməsi üçün qurğu. Azərbaycan respublikası standartlaşdırma metrologiya və patent üzrə dövlət komitəsi. Patent №İ2016 0072 , 03.08.2016.

Quliyeva Sevinc Nizami qızı
Piroliz qazının izobutan-izobutilen fraksiyasından təmiz
izobutan, izobutilen və benzolun alınması proseslərinin
modelləşdirilməsi

XULASƏ

Dissertasiya işi adsorbsiya üsulunu məlum olan üsulla əlaqələndirərək piroliz qazının izobutan-izobutilen fraksiyasından yüksək təmizliyə malik izobutan və izobutilen karbohidrogenlərinin alınması proseslərinin tətbiqinə həsr edilmişdir.

Yüksək təmizliyə malik izobutan və izobutilenin alınmasına nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir. Piroliz qazından təmiz izobutan və izobutilenin alınmasının məlum üsullarına aid materiallar toplanılaraq analiz edilmiş və onların çatışmayan cəhətləri aşkar edilmişdir.

İzobutan və izobutilen fraksiyalarının piroliz qazından alınmasının sənayedə işlədilən texnoloji sxeminə adsorbsiya qurğularını əlavə edilərək, yüksək təmizliyə malik fərdi izobutan və izobutilenin alınması təklif edilmiş, tədqiqatlar aparılmış və modifikasiya edilən texnoloji sxemin üstünlüyü sübut edilmişdir. Modifikasiya edilmiş qurğuda gedən proseslərin kinetik və riyazi modelləri işlənib hazırlanmışdır.

Reaktorda gedən əsas və yan reaksiyaların mexanizmindən istifadə edərək kinetik tədqiqatlar aparılmışdır.

Təcrübi və zavod göstəricilərinə aid materiallardan istifadə edərək dəyişən resurkulyasiya əmsalı üçün yeni analitik tənliklər alınmış və həm modelləşdirmədə, həm də optimal parametrlərin hesablanmasında istifadə edilmişdir.

Proseslərin işlənib hazırlanmış kompleks modelindən və təcrübi göstəricilərdən istifadə edərək alqoritm və proqram tərtib edilmişdir və onların vasitəsi ilə modelin parametrləri və proseslər qiymətləndirilmiş, bununla da adekvatlıq təsdiq edilmişdir.

Zavodun texnoloji sxemində adsorbsiya qurğularının tətbiq edilməsinin iqtisadi səmərəliliyi müəyyən edilmişdir.

Guliyeva Sevinj Nizami gizi
Modelling of the processes of obtaining pure isobutane, isobutylene and benzene from the isobutane-isobutylene fraction of pyrolysis gas

SUMMARY

In the dissertation work linking the processes of adsorption blocks with the processes occurring in the reactors, studies were carried out to obtain high-purity isobutane and isobutylene from the isobutane-isobutylene fraction of pyrolysis gas.

As a result of scientific research, a method has been developed to increase the purity of isobutane and isobutylene fractions isolated with sulfuric acid from the isobutane-isobutylene fraction of the pyridyl gas. In the paper, it was proposed to introduce into the plant technological scheme the separation of isobutane and isobutylene hydrocarbons from the C₄ fraction of pyrogas of adsorption plants, which proved the production of isobutane and isobutylene hydrocarbons of high purity up to 99.9%.

A technological scheme for the modification of an industrial plant for the production of high-purity isobutane and isobutylene has been developed. The processes of selection of adsorbents for additional purification of the fraction of isobutane 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 butylenes.

The main reactions were investigated and a kinetic model of the processes of obtaining pure isobutylene and isobutane was developed. In the dissertation the complex mathematical model of all processes occurring in the system of sulfuric acid extraction from pyrogas of fraction C₄ isobutane and isobutylene and post-treatment by their adsorption method is developed, taking into account the principles of the theory of recycling. 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.

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik M.F.NAĞİYEV adına
KATALİZ və QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

SEVİNC NİZAMİ QIZI QULİYEVƏ

PİROLİZ QAZININ İZOBUTAN-İZOBUTİLEN
FRAKSİYASINDAN TƏMİZ İZOBUTANIN, İZOBUTİLENİN
VƏ BENZOLUN ALINMASI PROSESLƏRİNİN
MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

İxtisas: 3303.01-Kimya texnologiyası və mühəndisliyi

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ-2017
