

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Р.А. Ахмедьянова, А.П. Рахматуллина,
Н.В. Романова

ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2013

УДК [6.661.71+665.65](075.8)

Ахмедьянова Р.А.

Технология нефтехимического синтеза : учебное пособие / Р.А. Ахмедьянова, А.П. Рахматуллина, Н.В. Романова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. – 100 с.

ISBN 978-5-7882-1494-8

Даны рекомендации по выполнению основных лабораторных работ по дисциплинам «Технология нефтехимического синтеза», «Химическая технология переработки газового сырья», «Основы химии и технологии производства диеновых и олефиновых мономеров», «Основы технологии нефтехимического синтеза» и «Введение в технологию нефтехимического синтеза». Приведены главные теоретические положения, лежащие в основе проводимых реакций, методики выполнения синтезов, методы контроля за ходом процесса и анализа образующихся продуктов, расчета основных показателей процессов получения мономеров для полимерных материалов и других продуктов нефтехимического синтеза.

Предназначены для студентов, обучающихся по специальностям 240501.65 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» (специализация 24050165-03 «Технология синтетического каучука»), 220601.65 «Управление инновациями», а также для магистров по направлению подготовки 240100 «Химическая технология» по программам подготовки: «Химическая технология синтетического каучука», «Химия и технология мономеров», «Газохимические технологии производства сырья для полимеров», «Экономические аспекты химической технологии», «Современные технологии полимерной промышленности» и «Проектирование технологии синтетического каучука».

Подготовлено на кафедре технологии синтетического каучука.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: зав. каф. ТСМК КГАСУ д-р техн. наук, проф. *В.Г. Хозин*;
зав. отд. ОАО «НИИ нефтепромхим»
канд. хим. наук *Г.М. Рахматуллина*

ISBN 978-5-7882-1494-8

- © Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А.П., Романова Н.В., 2013
- © Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

БД – бутадиен

БЧ – бромное число

ГПИПБ – гидропероксид изопропилбензола

ГПЭБ – гидропероксид этилбензола

ДМД – 4,4-диметилдиоксан-1,3

ДТП – детектор по теплопроводности

ЗИА – закалочно-испарительный аппарат

ЛАТР – лабораторный автотрансформатор

ЛПС – легкая пиролизная смола

ММ – молекулярная масса

НТД – нормальные температура и давление

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПП – предварительный подогреватель

СКЭПТ – этиленпропиленовый каучук

СОЕ – статистическая объемная емкость

ТПС – тяжелая пиролизная смола

УВ – углеводороды

ЭБ – этилбензол

ВВЕДЕНИЕ

Нефтехимический синтез – производство химических продуктов на основе нефтяного углеводородного сырья – получил огромное развитие во второй половине XX века. Использование нефтяного сырья привело к большому прогрессу химической промышленности, и особенно производства полимеров, на выработку которых расходуется основная масса углеводородного сырья. В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза сосредоточены важнейшие производства мономеров, исходных и вспомогательных продуктов, различных добавок для полимерных материалов. При этом технологии производства этих соединений во многом отличаются от технологий производства высокомолекулярных соединений. Будущим инженерам и руководителям производств синтетических каучуков и других полимеров необходимо знание процессов нефтехимического синтеза еще и потому, что в последнее время наблюдается тенденция размещения в рамках одного предприятия производств мономеров и полимеров на их основе.

Цель автора настоящего пособия – помочь студентам выработать навыки самостоятельной работы в лаборатории, развить мышление исследователя-экспериментатора, научить правильному ведению рабочих тетрадей и оформлению полученных результатов. Включены работы, охватывающие наиболее распространенные процессы: пиролиз, дегидрирование, конденсация, алкилирование, эпоксидование, окислительные методы. В каждой работе приведены краткие теоретические сведения по вышеперечисленным способам получения нефтехимических продуктов, описание экспериментальных установок, порядок выполнения, методики контроля и анализа образующихся продуктов, расчет показателей процесса.

Основной целью учебного пособия является освоение студентами способов и приемов, используемых в нефтехимическом синтезе, методов управления и контроля процессами, рас-

чета материальных балансов и показателей процесса (конверсия, селективность, выход), а также формирование общекультурных и профессиональных компетенций:

- культуры мышления, способности к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения;

- умения логически верно, аргументированно и ясно строить устную и письменную речь, способности правильно (логически) оформить результаты мышления в письменной и устной речи;

- способности и готовности к кооперации с коллегами, к работе в коллективе;

- способности проведения технических и технологических расчетов;

- готовности к исследованию причин брака в производстве и разработке предложений по его предупреждению и устранению;

- способности и готовности осуществлять технологический процесс в соответствии с регламентом и использовать технические средства для измерения основных параметров технологического процесса, свойств сырья и продукции;

- способности обосновывать принятие конкретного технического решения при разработке технологических процессов, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения;

- понимания правил техники безопасности, производственной санитарии, пожарной безопасности;

- умения анализировать технологический процесс как объект управления;

- владения основами процессов получения, выделения и очистки мономеров, в том числе от микропримесей, с целью обеспечения эффективного протекания реакций полимеризации и обеспечения качества синтезируемых полимеров.

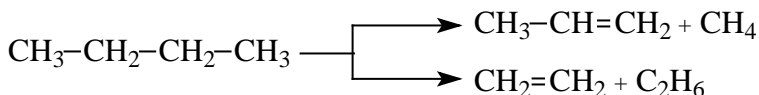
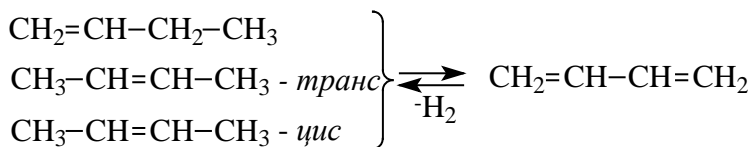
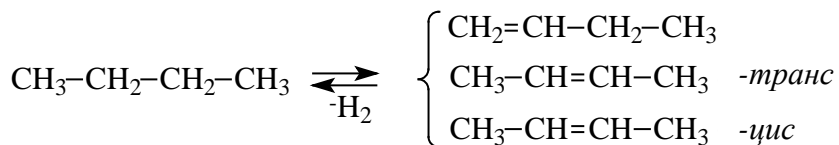
Лабораторная работа 1

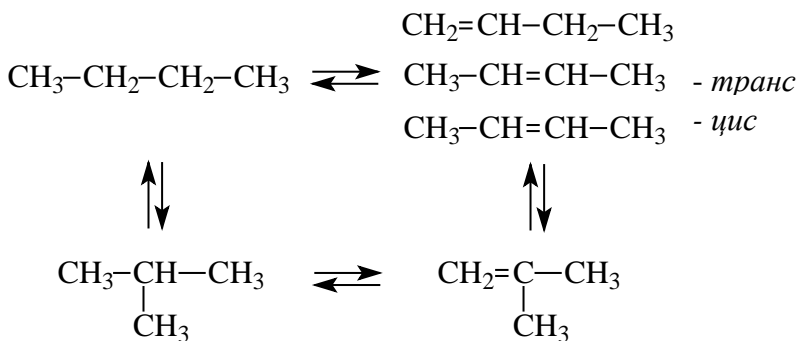
Дегидрирование н-бутана в импульсном режиме

Процессы каталитического дегидрирования углеводородов являются важнейшим источником таких мономеров, как бутадиен, изопрен, изобутилен, стирол.

В настоящее время при дегидрировании парафиновых углеводородов в олефиновые используются алюмохромовые катализаторы. Отечественный промышленный алюмохромовый катализатор ИМ-2201 имеет полидисперсную структуру пор. Удельная поверхность катализатора 30-50 м²/г.

Механизм процесса каталитического дегидрирования парафинов в олефины основан на взаимодействии молекулы углеводорода с активными центрами алюмохромового катализатора. На катализаторе существует два типа активных центров: одни ведут реакцию дегидрирования, а другие – крекинга. При этом протекают следующие реакции:





Активность алюмохромовых катализаторов зависит от вида и содержания оксида хрома. Наиболее активной модификацией является аморфная форма оксида трехвалентного хрома Cr_2O_3 , содержащая некоторое количество соединений шестивалентного хрома CrO_3 . Аморфный оксид хрома в чистом виде уже при $350-400^\circ\text{C}$ быстро переходит в значительно менее активную кристаллическую форму $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, низкая каталитическая активность которой определяется ее сравнительно малой поверхностью. В присутствии оксида алюминия процесс кристаллизации аморфного оксида хрома резко замедляется. При дегидрировании катализатор периодически подвергается действию восстановительной и окислительной сред. Поэтому хром на поверхности катализатора может находиться в различных валентных состояниях.

Оксид алюминия - основной компонент алюмохромовых катализаторов - выполняет несколько функций. Являясь носителем, он влияет не только на механические и физические свойства катализатора, увеличивая его удельную поверхность или предохраняя от спекания, но и на каталитические свойства. Присутствие Al_2O_3 стабилизирует электронное состояние хрома, что имеет важное значение для его каталитической активности. В то же время кислая природа поверхности оксида алюминия является основной причиной крекирующей и изомеризирующей активности катализатора.

Для нейтрализации кислотных центров в алюмохромовые катализаторы вводят производные щелочных и щелочноземельных металлов, наиболее часто используют оксиды калия, натрия, бериллия.

Алюмохромовые катализаторы обладают высокой чувствительностью к влаге, содержание которой в сырье не должно превышать 0,01 % мас., и к сернистым соединениям, максимально допустимая концентрация которых 0,005 % мас.

Катализатор работает переменными циклами по 15 мин. при дегидрировании в восстановительной среде при 570-590 °С и около 30 мин. при регенерации (выжигание углеродистых отложений и кокса, образующихся при дегидрировании) в окислительной среде при 640-650 °С. Выход бутиленов составляет 31 % мас., селективность 75 %.

Цель работы: проведение дегидрирования н-бутана на алюмохромовом катализаторе в импульсном режиме; оценка активности и селективности катализатора дегидрирования бутана.

Реактивы:

- 1) катализатор ИМ-2201;
- 2) фракция углеводородов, содержащая н-бутан;
- 3) гелий (в баллоне).

Описание установки

Установка собрана на основе препаративного хроматографа ПАХВ-05. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

Гелий из баллона подается в систему вентиля тонкой регулировки 1, 3. Общее давление газа-носителя на входе фиксируется манометром 2. С помощью вентиля 3 гелий подается в дозатор 4, который служит для дозирования жидкого сырья. Вентиль 3'' подает гелий на сравнительную линию хроматографа, которая состоит из испарителя 6' и хроматографических колонок 8'. Из колонки 8' гелий попадает в сравнительную камеру детектора по теплопроводности (ДТП) 9. Вентиль 3' регулирует поток гелия в рабочую линию хроматографа, которая состоит из

образцового манометра 2', шестиходового дозирующего крана 5, испарителя 6, реактора 7 и хроматографической колонки 8. Из колонки 8 гелий попадает в рабочую камеру ДТП 9. Реактор 7 представляет собой трубку из титана длиной 216 мм и внутренним диаметром 5 мм. В реактор загружается кварцевая насадка фракции $0,16 \div 0,5$ мм, которая удерживается асбестовыми пробками. Затем загружается 0,4 г катализатора фракции $0,2 \div 0,5$ мм (слой катализатора находится в плато печи).

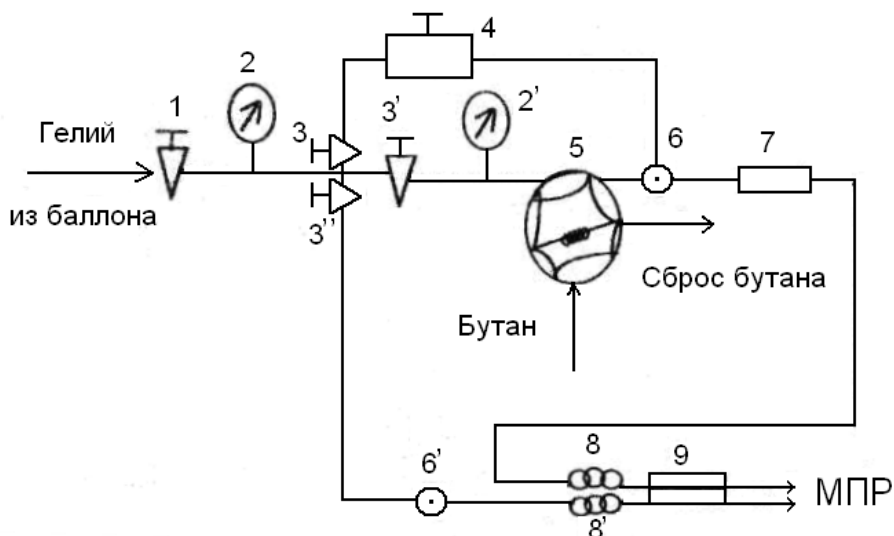


Рис. 1. Принципиальная схема микрокаталитической установки дегидрирования в импульсном режиме: 1,3 - вентили тонкой регулировки; 2 - манометр образцовый; 4 - автоматический объемный дозатор; 5 - шестиходовой газовый дозирующий кран; 6 - испарители; 7 - реактор; 8 - хроматографические колонки; 9 - детектор по теплопроводности (ДТП)

Реактор обогревается трубчатой электрической печью, температура которой регулируется лабораторным автотрансформатором (ЛАТРом) и фиксируется термопарой, которая помещена между реактором и печью. Шестиходовой кран 5 слу-

жит для дозирования импульса сырья (бутана). Хроматографические колонки 8 наполнены диатомитовым кирпичом (фракция $0,15 \div 0,25$ мм), пропитанным 15 % мас. бутиратом триэтиленгликоля. Длина колонок 7 метров.

Выполнение работы

1. Загрузить катализатор. Открутив гайки, снять реактор, предварительно вынуть термопару. Загрузить в реактор 0,4 г катализатора ИМ-2201 фракции 0,2-0,5 мм. Подсоединить реактор, подтянуть гайки и вставить термопару до середины печи.

2. Открыть газ-носитель (гелий) и установить необходимое давление ($\sim 0,26-0,27$ МПа) на манометрах (2) и (2') ($\sim 43-45$ делений).

3. Проверить установку на герметичность: разница показаний на манометрах (2) и (2') не должна превышать 3-4 деления. Если разница в показаниях манометров превышает 3-4 деления, значит, гайки на реакторе надо затянуть потуже.

4. Включить обогрев реактора. Для этого включить в сеть ЛАТРы и милливольтметр. Положение стрелки милливольтметра на 150 В, затем 170 В и через 30 минут 180-190 В, что соответствует $630-650$ °С.

Температура в термостате должна быть $35-45$ °С - контролируется по термометру. Общее время выхода на режим 1-1,5 часа.

5. Провести регенерацию катализатора. После установления температуры $630-650$ °С дозирующий кран 5 установить в положение 2 (сброс на воздух), отсоединить кран от баллона с бутаном (снять резиновую трубку), продуть грушей и перевести в положение 1. В положении 1 подать грушей 20-25 импульсов воздуха с интервалом 20-30 сек.

6. Провести дегидрирование бутана. Подсоединить кран 5 к баллону с бутаном и перевести его в положение 2. Охладить реактор до 570 °С (убавить напряжение на ЛАТРе до 165-170 В). Одновременно, не дожидаясь охлаждения, включить тумблер 2 на блоке детектора и самописец. По достижении температуры