

УДК 661.7

**СМЕШЕНИЕ МЕДНО-АММИАЧНОГО И ВОДНО-АММИАЧНОГО
РАСТВОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БУТАДИЕНА-1,3**

**MIXING OF COPPER-AMMONIA AND WATER-AMMONIA
SOLUTIONS IN THE PRODUCTION OF BUTADIENE-1,3**

Ф.Б. Шевляков, И.Ш. Насыров, Т.Г. Умергалин

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация**

**ООО «Управляющая Компания «ТАУ НефтеХим»,
г. Стерлитамак, Российская Федерация**

Fedor B. Shevlyakov, Ildus Sh. Nasyrov, Talgat G. Umergalin

**Ufa State Petroleum Technological University,
Ufa, Russian Federation**

**Management Company «TAU Neftekhim» LLC
Sterlitamak, Russian Federation**

e-mail: sfb1980@mail.ru

Аннотация. В производстве выделения бутадиена-1-3 методом хемосорбции с течением времени работы установки ухудшается поглотительная способность хемосорбента – медно-аммиачного раствора в результате отклонения физико-химических свойств раствора от нормируемых показателей. Восстановление качества раствора осуществляется растворением медных пластин в смеси выводимого из системы циркуляции части медно-аммиачного раствора с водным раствором аммиака и дальнейшим возвратом медно-аммиачного раствора в систему циркуляции.

Разработана технологическая схема совершенствования узла восстановления медно-аммиачного раствора, включающая смешение водного раствора аммиака с медно-аммиачным раствором в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Расчетами определены размеры турбулентного аппарата с внутренним диаметром 0,08 м, являющегося частью участка трубопровода промышленной установки.

Abstract. In the production of butadiene 1-3 isolation by chemisorption, the absorption capacity of the chemisorbent – a copper-ammonia solution – deteriorates over the time of operation of the installation as a result of deviations of the physical and chemical properties of the solution from the normalized parameters. The solution quality is restored by dissolving copper plates in a mixture of a part of the copper-ammonia solution removed from the circulation system with an aqueous solution of ammonia and then returning the copper-ammonia solution to the circulation system.

A technological scheme for improving the recovery unit of copper-ammonia solution has been developed, which includes mixing an aqueous solution of ammonia with a copper-ammonia solution in divergent-convergent tubular apparatuses. The calculations determine the size of a turbulent device with an internal diameter of 0.08 m, which is part of the pipeline section of an industrial installation.

Ключевые слова: хемосорбция; медно-аммиачный раствор; аммиачный раствор; медь; трубчатый турбулентный аппарат

Key words: chemisorptions; copper-ammonia solution; ammonia solution; copper; tubular turbulent apparatus

Введение

В нефтехимической технологии значительное число процессов осуществляется в условиях наличия границы раздела фаз, в частности в системе «жидкость – жидкость», нередко проводимых в трубопроводах. Для интенсификации протекающих в них тепло- и массообменных процессов необходимо создавать однородную среду с высокой степенью диспергирования фаз, обеспечиваемого путем перемешивания потоков в турбулентном режиме [1]. Так, в частности, организация режима турбулентного смешения потоков позволила проводить технологические процессы с достаточной эффективностью [2, 3]. Простым в конструкции и в то же время обеспечивающим достаточно высокую степень перемешивания является трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорного исполнения [4–6].

Одним из промышленных способов производства бутадиена-1-3(бутадиен) является его хемосорбция из пиролизных фракций с использованием поглотительного водно-аммиачного раствора ацетата одновалентной меди.

С течением времени работы установки ухудшается поглотительная способность раствора в результате отклонения физико-химических свойств хемосорбента от нормируемых показателей. Восстановление качества раствора осуществляется растворением медных пластин в смеси выводимого из системы циркуляции части медно-аммиачного раствора (МАР) с водным раствором аммиака и дальнейшим возвратом МАР в систему циркуляции [7]. Ранее проведенными исследованиями установлено, что лимитирующей стадией подготовки медно-аммиачного раствора является смешение растворов, поскольку их плотности различаются в 1,5 раза; организация турбулентного режима смешения потоков позволяет интенсифицировать процесс подготовки медно-аммиачного раствора, уменьшить время подготовки [8].

Цели и задачи

Цель работы состояла в совершенствовании технологической схемы узла восстановления качества медно-аммиачного раствора путем турбулентного смешения части циркулирующего медно-аммиачного раствора с водным раствором аммиака, определения геометрических параметров трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции.

Результаты

Восстановление качества поглотительного раствора МАР традиционно производится на отдельно выделенном узле, состоящем из аппарата с загруженными пластинами меди, резервуара, насоса и теплообменника. Из системы выделения бутадиена хемосорбцией на восстановление выводят часть циркулирующего МАР до 30 м³, по 2,0–2,5 м³/ч.

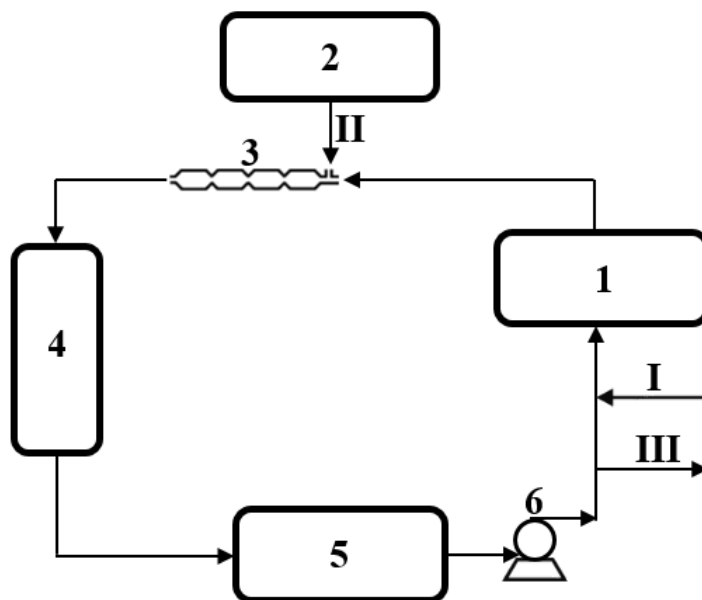
Аммиак вводят в виде 20–22 % масс. водного раствора, объемом 0,6–0,9 м³.

Период насыщения МАР аммиаком и медью составляет 3–5 сут.

В результате работы по совершенствованию процесса восстановления качества МАР предложено смешение водного раствора аммиака с медно-аммиачным раствором осуществлять в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции.

Принципиальная технологическая схема узла, предлагаемая по результатам исследования, приведена на рисунке 1.

Процесс восстановления качества МАР осуществляется на узле подготовки МАР производства выделения бутадиена хемосорбцией поглотительным водно-аммиачным раствором ацетата одновалентной меди следующим образом.



1 – теплообменник; 2 – емкость с аммиаком;
 3 – трубчатый турбулентный аппарат;
 4 – аппарат с медью; 5 – резервуар;
 6 – насос

I – МАР с хемосорбции;
 II – водный раствор аммиака;
 III – МАР на хемосорбцию

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема узла подготовки и восстановления качества раствора МАР

Из системы хемосорбции выводится часть десорбированного МАР I с расходом 2 м³/ч в течение 10–15 ч, охлаждается в теплообменнике 1 до 10–15 °С, смешивается в трубчатом турбулентном аппарате 3 с 20–22 % водным раствором аммиака. Расход раствора аммиака составляет 4–5 % от расхода МАР – до 0,08–0,1 м³/ч, что в соответствии с результатами, описанными в работе [7], обеспечивает равномерное распределение аммиака в системе циркуляции МАР. Равномерное распределение аммиака способствует оптимальному процессу растворения меди в аппарате 4. Накопление МАР происходит в резервуаре 5, из которого насосом 6 осуществляется циркуляция по контуру узла подготовки и восстановления МАР. При достижении раствором МАР нормируемых значений по компонентам осуществляется его возврат в систему хемосорбции.

Смешение потоков водного раствора аммиака и медно-аммиачного раствора в трубчатом турбулентном аппарате способствует диспергированию фаз, получению однородной среды [8], сокращению времени насыщения раствора медью и снижению времени восстановления хемосорбента.

Проведены расчеты трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции по методу, изложенному в работе [1]. В расчетах исходили из условия, что перемешивающее устройство должно быть частью трубопровода с внутренним диаметром 0,08 м, соответствующий диаметру трубопровода ввода смеси в аппарат 4 узла восстановления медно-аммиачного раствора ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод». Объемный расход смеси принят равным 30 м³/ч, плотность смеси – 1200 кг/м³, число секций – 4.

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Перепад давления в аппарате составит 0,2 МПа, что позволяет применять насос б, используемый на действующей установке.

Таблица 1. Рассчитанные значения трубчатого турбулентного аппарата

Параметр	Размерность	Значение
Диаметр диффузора	м	0,08
Диаметр конфузора	м	0,05
Угол раскрытия диффузора (γ)	град	45
Скорость потока в диффузоре	м/с	1,66
Скорость потока в конфузоре	м/с	4,25
Длина диффузор-конфузорной секции	м	0,20
Длина входной секции	м	0,10
Длина выходной секции	м	0,10
Количество диффузор-конфузорных секций	-	4
Общая длина аппарата	м	1,00
Перепад давления в аппарате	МПа	0,2

Выводы

Разработана технологическая схема совершенствования узла восстановления качества медно-аммиачного раствора в производстве выделения бутадиена хемосорбцией, включающая смешение водного раствора аммиака с медно-аммиачным раствором в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Расчетами определены размеры турбулентного аппарата с внутренним диаметром 0,08 м, являющегося частью участка трубопровода промышленной установки восстановления медно-аммиачного раствора.

Список используемых источников

1. Шевляков Ф.Б., Умергалин Т.Г., Захаров В.П. Использование трубчатого турбулентного аппарата в нефтегазовых и химических процессах. Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. 204 с.
2. Хафизов Ф.Ш., Закиров Н.Н., Хафизов И.Ф., Доронин Д.Б., Мухин И.А. Применение кавитационно-вихревого эффекта в аппарате абсорбции сернистых соединений из нефти // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2012. № 4. С. 67-70.
3. Цадкин М.А., Бадикова А.Д. Промышленные испытания контактора нового поколения для процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 2. С. 225-236. DOI: 10.7868/S0040357118020112.
4. Шевляков Ф.Б., Умергалин Т.Г., Шурупов О.К., Захаров В.П., Насыров И.Ш. Совершенствование технологической схемы выделения бутан-бутиленовой фракции методом хемосорбции с использованием трубчатого турбулентного аппарата // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 5. С. 517-522. DOI: 10.1134/S0040357119050117.

5. Колесов С.В., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Рахманов Р.Р., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н. Сернокислотное алкилирование изобутана бутиленами в трубчатом проточном реакторе // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 4. С. 15-17.

6. Данилов Ю.М., Мухаметзянова А.Г., Дьяконов Г.С. Интенсификация процесса перемешивания в малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратах // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 9. С. 50-56.

7. Насыров, И.Ш., Шурупов О.К., Шелудченко В.А., Шевляков Ф.Б., Захаров В.П. Исследование влияния окислительно-восстановительного потенциала раствора медно-аммиачного на его стабильность в процессе выделения бутадиена из фракции С4 пиролиза углеводородов методом хемосорбции // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 6. С. 16-20.

8. Шевляков Ф.Б., Насыров И.Ш., Умергалин Т.Г. Влияние гидродинамического режима на восстановление компонентов медно-аммиачного раствора // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2020. № 5. С. 107-121. DOI: 10.17122/ogbus-2020-5-107-121 URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/5_2020/ogbus_5_2020_p107-121.pdf (дата обращения: 05.10.2020).

References

1. Shevlyakov F.B, Umergalin T.G., Zakharov V.P. *Ispol'zovanie trubchatogo turbulentnogo apparata v neftegazovykh i khimicheskikh protsessakh* [Use of Tubular Turbulent Apparatus in Oil and Gas and Chemical Processes]. Ufa, RITs BashGU Publ., 2018. 204 p. [in Russian].

2. Khafizov F.Sh., Zakirov N.N., Khafizov I.F., Doronin D.B., Mukhin I.A. *Primenenie kavitatsionno-vikhrevogo effekta v apparate absorbtzii sernistykh soedinenii iz nefti* [Use of Cavity-Vortex Effect in the Apparatus for Absorption of Sulfides from Crude Oil]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Neft' i gaz – Oil and Gas Studies*, 2012, No. 4, pp. 67-70. [in Russian].

3. Tsadkin M.A., Badikova A.D. Promyshlennye ispytaniya kontaktora novogo pokoleniya dlya protsessa sernokislotnogo alkilirovaniya izobutana olefinami [Industrial Trials of a New-Generation Contactor for the Process of the Sulfuric-Acid Alkylation of Isobutane with Olefins]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii – Theoretical Foundation of Chemical Engineering*, 2018, Vol. 52, No. 2 pp. 225-236. DOI: 10.7868/S0040357118020112. [in Russian].

4. Shevlyakov F.B., Umergalin T.G., Shurupov O.K., Zakharov V.P., Nasyrov I.Sh. Sovershenstvovanie tekhnologicheskoi skhemy vydeleniya butan-butilenovoi fraktsii metodom khemosorbtsii s ispol'zovaniem trubchatogo turbulentnogo apparata [Improving the Technological Scheme of Isolation of Butane-Butylene Fraction by Chemisorption using Tubular Turbulent Apparatus]. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii – Theoretical Foundation of Chemical Engineering*, 2019, Vol. 53, No. 5, pp. 517-522. DOI: 10.1134/S0040357119050117. [in Russian].

5. Kolesov S.V., Tsadkin M.A., Badikova A.D., Rakhmanov R.R., Kudasheva F.Kh., Gimaev R.N. Sernokislotnoe alkilirovanie izobutana butilenami v trubchatom protochnom reaktore [Sulfuric acid Alkylation of Isobutane with Butylenes in a Tubular Flow Reactor]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2002, No. 4, pp. 15-17. [in Russian].

6. Danilov Yu.M., Mukhametzyanova A.G., Dyakonov G.S. Intensifikatsiya protsessa peremeshivaniya v malogabaritnykh trubchatykh turbulentnykh apparatakh [Intensification of the Mixing Process in Small-Sized Tubular Turbulent Apparatuses]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya – Chemical Industry Today*, 2010, No. 9, pp. 50-56. [in Russian].

7. Nasyrov, I.Sh., Shurupov O.K., Sheludchenko V.A., Shevlyakov F.B., Zakharov V.P. Issledovanie vliyaniya okislitel'no-vosstanovitel'nogo potentsiala rastvora medno-ammiachnogo na ego stabil'nost' v protsesse vydeleniya butadiena iz fraktsii S4 piroliza uglevodorodov metodom khemosorbtsii

[Investigation of the effect of the Redox Potential of a Copper-Ammonia Solution on its Stability in the Process of Butadiene Isolation from the C4 Fraction of Hydrocarbon Pyrolysis by Chemisorption]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya – Chemical Industry Today*, 2017, No. 6, pp. 16-20. [in Russian].

8. Shevlyakov F.B., Nasyrov I.Sh., Umergalin T.G. Vliyanie gidrodinamicheskogo rezhima na vocstanovlenie komponentov medno-ammiachnogo rastvora [Influence of Hydrodynamic Regime on Recovery of Copper-Ammonia Solution Components]. *Setevoe izdanie «Neftegazovoe delo» – Online Edition «Oil and Gas Business»*, 2020, No. 5, pp. 107-121. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/5_2020/ogbus_5_2020_p107-121.pdf (accessed 05.10.2020). DOI: 10.17122/ogbus-2020-5-107-121. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Шевляков Фёдор Борисович, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Fedor B. Shevlyakov, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, Assistant Professor of Gas Chemistry and Methodology of Chemical Engineering Processes Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: sfb1980@mail.ru

Насыров Ильдус Шайхитдинович, канд. хим. наук, заместитель директора по производству (по науке) ООО «Управляющая Компания «ТАУ НефтеХим», г. Стерлитамак, Российская Федерация

Ildus Sh. Nasyrov, Candidate of Chemical Sciences, Deputy Director for Production (Science), Management Company TAU NefteChem LLC, Sterlitamak, Russian Federation

e-mail: nasyrov.ish@skstr.ru

Умергалин Талгат Галеевич, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Talgat G. Umergalin, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Professor of Gas Chemistry and Methodology of Chemical Engineering Processes Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: umergalin2010@yandex.ru