

А.В. Кудинов, К.В. Федотов, В.Г. Рябов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

И.А. Нуждин, А.В. Хомяков, Н.И. Репета

ЗАО «Сибур-Химпром», Пермь, Россия

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ
СОВМЕСТНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ГИДРОГЕНИЗАТА
РЕАКТОРА Р-401А И ЭФИРНОЙ ГОЛОВКИ К-502
ЗАО «СИБУР-ХИМПРОМ»**

Для снижения количества отходов и получения из них ценных продуктов в ЗАО «Сибур-Химпром» проводится гидрирование эфирной фракции, поступающей из К-702 и К-703 производства 2-этилгексановой кислоты, в результате чего дополнительно образуются бутиловые спирты. Однако наряду со спиртами в составе гидрогенизата присутствует достаточно большое количество других компонентов, наличие которых не позволяет вовлечь гидрогенизат непосредственно на блок ректификации бутиловых спиртов. Для выделения концентрата бутиловых спиртов предполагается использование существующей колонны К-50.

Для снижения погрешности расчета был проведен учет имеющихся литературных данных по парожидкостному равновесию для ряда бинарных систем и справочных данных зависимости давления насыщенных паров от температуры для некоторых компонентов.

Показано, что в колонне К-50 можно выделить концентрат бутиловых спиртов либо низом колонны вместе с тяжелыми компонентами, либо боковым погоном в паровой фазе, при этом количество бутиловых спиртов, идущих на последующую переработку, практически одинаково. Однако при отборе спиртов боковым погоном концентрация их несколько выше, чем при отборе их низом колонны.

Характеристики получаемых спиртов на блоке ректификации бутиловых спиртов (колонны К-501–504) при вовлечении в питание концентрата, выделенного на К-50, удовлетворяют требованиям ГОСТа. Нормы технологического режима при вовлечении в

состав питания концентрата спиртов практически не изменяются, существующее оборудование справляется с нагрузкой и не требует модернизации или замены.

Ключевые слова: бутиловые спирты, ректификация, гидрогенизат, эфирная головка.

A.V. Kudinov, K.V. Fedotov, V.G. Ryabov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

I.A. Nujdin, A.V. Homyakov, N.I. Repeta

ZAO "Sibur-Khimprom", Perm, Russian Federation

DETERMINING OF POSSIBILITY OF JOINT RECTIFICATION OF REACTOR R-401A HYDROGENATION PRODUCT AND LIGHT ESTERS FROM K-502 IN ZAO "SIBUR-KHIMPROM"

To reduce the amount of waste and produce the valuable products ZAO "Sibur-Khimprom" ester hydrogenation is carried using fractions that comes from K-702 and K-703. Production of 2-ethylhexanoic acid resulting in further formation of butyl alcohols. However, along with alcohols in the hydrogenation product present quite a number of other components, the presence of which does not allow to draw directly from the hydrogenation unit to rectification of butyl alcohols. To isolate and concentrate butyl alcohol the existing column K-50 is supposed to be used.

To minimize the calculation error the available literature data on vapor-liquid equilibrium for a series of binary systems and the reference data on the saturated vapor pressure and temperature for several components was taken into account.

It is shown that column K-50 can concentrate butanols in the bottom of column together with the heavy components or in the side-stream vapor phase. The amount of butyl alcohol going to further processing in each way is practically identical. However, in case of side-stream alcohols draw their concentration is slightly higher than in case of bottom draw.

Characteristics of the alcohols on the butyl alcohol rectification block (columns K-501–504) with addition of concentrate from K-50 satisfy the requirements of standards. Use of this butyl alcohol concentrate as part of unit feedstock does not cause significant changes in unit op-

erating parameters, therefore no existing equipment upgrade or replacement is required.

Keywords: *butyl alcohols, rectification, hydrogenation product, ethereal head product.*

Состав гидрированной эфирной фракции из К-702 и К-703 производства 2-этилгексановой кислоты и эфирной головки из К-502 по данным ЗАО «Сибур-Химпром» приведен в табл. 1.

Поскольку по ряду веществ отсутствуют необходимые данные, для расчета примем упрощенный состав сырья, приведенный в табл. 2.

Для точного расчета процессов ректификации необходимо знание зависимостей парожидкостного равновесия от температуры и давления, в особенности это касается систем, в которых могут образовываться азеотропные смеси, к такой системе можно отнести и питание колонны К-50. Оно содержит в своем составе различные кислородсодержащие соединения, многие из которых образуют азеотропные смеси, как с водой, так и между собой, причем азеотропные смеси могут состоять из двух, трех и более компонентов. Чем больше имеется данных по возможно образующимся азеотропным смесям, тем точнее можно провести расчет. Однако такие данные не всегда имеются в литературе.

Таблица 1

Состав гидрированной эфирной фракции из К-702 и К-703 производства 2-этилгексановой кислоты

| Наименование компонента | Содержание, мас. % |
|--|--------------------|
| Вода | 2,84 |
| Метанол | 2,59 |
| Сумма легких углеводов | 3,66 |
| Изомасляный альдегид | 6,49 |
| Н-масляный альдегид | 2,72 |
| Изобутанол | 18,93 |
| Н-бутанол | 34,16 |
| Изобутилформиат | 0,80 |
| Н-бутилформиат | 0,97 |
| Сумма неидентифицированных компонентов | 9,33 |
| Сумма простых эфиров C ₈ , в том числе: | 3,43 |
| диизобутиловый | 0,31 |
| бутилизобутиловый | 1,26 |
| дибутиловый | 1,86 |

Окончание табл. 1

| Наименование компонента | Содержание, мас. % |
|--|--------------------|
| Сумма кетонов C_7 , в т.ч.: | 0,76 |
| диизопропилкетон | 0,09 |
| пропилизопропилкетон | 0,39 |
| дипропилкетон | 0,28 |
| Сумма высококипящих компонентов, в т.ч.: | 8,47 |
| 2-этилгексаналь | 0,18 |
| 2-этилгексеналь | 0,03 |
| 2-этилгексанол | 1,36 |
| диизобутилизобутираль | 0,01 |
| диизобутилбутираль | 0,44 |
| дибутилизобутираль | 2,27 |
| дибутилбутираль | 0,13 |
| Сумма бутиратов: | 4,85 |
| изобутилизобутират | 0,02 |
| бутилизобутират | 0,88 |
| изобутилбутират | 0,37 |
| бутилбутират | 3,58 |

Для снижения погрешности расчета был проведен учет имеющихся литературных данных [1] по парожидкостному равновесию для следующих систем:

- вода – изобутанол;
- вода – бутанол;
- бутиловый спирт-бутиловый эфир;
- бутиловый спирт-бутилбутират;
- изобутиловый спирт-бутиловый спирт;
- изомасляный-масляный альдегид;
- метиловый спирт-бутиловый спирт;
- метиловый спирт-изобутиловый спирт;
- метиловый спирт-вода.

Таблица 2

Состав питания колонны К-50, принятый для расчета ректификации

| Наименование компонента | Содержание, мас. % |
|-------------------------|--------------------|
| Вода | 2,84 |
| Метанол | 2,59 |
| Изомасляный альдегид | 9,07 |
| Н-масляный альдегид | 3,80 |
| Изобутанол | 18,93 |
| Н-бутанол | 34,16 |
| Изобутилформиат | 9,94 |
| Бутилформиат | 0,97 |

| Наименование компонента | Содержание, мас. % |
|-------------------------|--------------------|
| Диизобутиловый | 0,31 |
| Бутилизобутиловый | 1,26 |
| Дибутиловый эфир | 1,86 |
| Диизопропилкетон | 0,28 |
| Пропилизопропилкетон | 0,39 |
| Дипропилкетон | 0,28 |
| Изобутилизобутират | 0,02 |
| Изобутилбутират | 0,37 |
| Бутилизобутират | 0,88 |
| Бутилбутират | 3,58 |
| 2-Этилгексаналь | 0,18 |
| 2-Этилгексеналь | 0,03 |
| 2-Этилгексанол | 8,26 |

Также были учтены справочные данные зависимости давления насыщенных паров от температуры [2] для веществ:

- бутилформиат;
- диизопропилкетон;
- дипропилкетон;
- изобутил-бутират;
- изобутанол;
- н-бутанол;
- изомасляный альдегид;
- н-масляный альдегид;
- изобутилформиат;
- дибутиловый эфир;
- изобутилизобутират;
- 2-этилгексанол.

Колонна К-50 имеет следующие характеристики:

- диаметр 1800 мм;
- тарелки ТСН-III – 4 шт., ТСБ-I – 16 шт.;
- шаг прорезей ТСН-III – 18 мм, ТСБ-I – 12 мм;
- живое сечение тарелки ТСН-III – $0,12 \text{ м}^2/\text{м}^2$, ТСБ-I – $0,18 \text{ м}^2/\text{м}^2$;
- расстояние между тарелками 300 мм;
- высота куба 2330 мм;
- температура – $200 \text{ }^\circ\text{C}$, давление – вакуум.

Для расчета КПД тарелки примем равным 0,65, тогда количество теоретических тарелок в колонне будет равно 13.

Выделить бутиловые спирты в колонне К-50 можно тремя способами, а именно: верхом колонны вместе с легкими компонентами,

низом колонны с тяжелыми и в виде бокового погона с отделением легких и тяжелых компонентов.

Количество гидрогенизата составило 1300 кг/ч.

Расчет требуемого диаметра колонны проводили согласно методике, изложенной в [3, 4].

Результаты расчета выделения бутиловых спиртов из состава гидрированной фракции в колонне К-50 при отборе их верхом, боковым погоном и низом колонны приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Материальный баланс процесса ректификации гидрированной фракции

| Вариант выделения концентрата спиртов | Количество, кг/ч | | | Содержание изобутанола/ н-бутанола, мас. % | | |
|---------------------------------------|------------------|---------|---------------|---|-------------|---------------|
| | Дистиллят | Остаток | Боковой погон | Дистиллят | Остаток | Боковой погон |
| Верхом К-50 | 1059,3 | 240,7 | – | 23,20/40,57 | 0,13/5,96 | – |
| Низом К-50 | 503,5 | 796,5 | – | 25,37/1,18 | 14,86/55,01 | – |
| Боковым погоном К-50 | 500,7 | 177,5 | 621,8 | 24,24/4,03 | 0,19/1,01 | 20,00/67,89 |

Таблица 4

Основные параметры работы колонны К-50
в зависимости от варианта отбора

| Наименование параметра | Значение параметра по вариантам отбора | | |
|--|--|-------|-----------------|
| | верхом | низом | боковым погоном |
| Давление, кг/см ² : | | | |
| верха | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| низа | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Температура, °С: | | | |
| верха | 108 | 97 | 98 |
| низа | 156 | 124 | 175 |
| в емкости орошения | 35 | 35 | 35 |
| на тарелке бокового погона | – | – | 122 |
| Число теоретических тарелок | 13 | 13 | 13 |
| Номер тарелки питания (сверху колонны) | 8 | 8 | 8 |
| Номер тарелки бокового погона | – | – | 4 |
| Флегмовое число | 38,8 | 31,9 | 36,6 |
| Расход флегмы, кг/ч | 31747 | 14016 | 13932 |
| Требуемый диаметр колонны, м | 2,53 | 1,59 | 1,63 |
| Рассчитанный КПД тарелки | 0,62 | 0,62 | 0,62 |

Как видно из табл. 3, в колонне К-50 при отборе концентрата спиртов верхом колонны можно выделить 99,9 мас. % изобутилового спирта и 96,8 мас. % н-бутилового спирта от их потенциального содержания в гидрогенизате. При отборе низом К-50 соответственно 48,2 мас. % изобутилового спирта и 98,6 мас. % н-бутилового спирта от их потенциального содержания в гидрогенизате. В случае отбора концентрата спиртов боковым погонном можно выделить 50 мас. % изобутилового спирта и 95 мас. % н-бутилового спирта от их потенциального содержания в гидрогенизате, что практически не отличается от предыдущего варианта работы колонны.

Однако при отборе концентрата спиртов верхом колонны К-50 требуемый диаметр колонны составляет 2,53 м, что больше существующего (1,8 м), следовательно, по данному варианту работы колонна К-50 не справится с нагрузкой.

При работе колонны по другим вариантам требуемые диаметры колонны незначительно отличаются друг от друга (1,59 м при отборе низом и 1,63 м при отборе боковым погонном) и меньше существующего.

Следовательно, в колонне К-50 можно выделить концентрат бутиловых спиртов, либо низом колонны вместе с тяжелыми компонентами, либо боковым погонном в паровой фазе, при этом количество бутиловых спиртов, идущих на последующую переработку, практически одинаково. Однако во втором случае – при отборе с боковым погонном – концентрация бутиловых спиртов несколько выше 87,89 мас. % против 79,85 мас. % при отборе их с низа колонны.

Расчет блока ректификации бутиловых спиртов (колонны К-501–504) при вовлечении в питание концентрата выделенного на К-50 проводили только по двум вариантам, а именно – при их отборе низом и боковым погонном колонны К-50.

Количество и свойства получаемых продуктов приведены в табл. 5. Как видно из табл. 5, характеристики получаемых спиртов удовлетворяют требованиям ГОСТа. Нормы технологического режима при вовлечении в состав питания концентрата спиртов практически не меняются, а существующее оборудование с работой справляется, и его модернизация или замена не требуется.

Таким образом, как показали результаты расчетов, возможно вовлечение в состав сырья ректификации бутиловых спиртов концентрата бутиловых спиртов, выделяемых на колонне К-50 как нижним продуктом, так и боковым погонном, с получением продуктов, соответствующих требованиям ГОСТа по содержанию основного вещества.

Свойства получаемых продуктов на блоке ректификации
бутиловых спиртов при работе по различным вариантам

| Наименование параметра | Требования ГОСТа | | Место отбора концентрата спиртов в К-50 | | |
|--|---------------------|----------------|--|--------------------|---|
| | Высший сорт | Первый сорт | Из куба | Боковым погоном | Без добавления концентрата спиртов |
| Концентрация изобутанола, мас. % | 99,3 | 98,5 | 99,13 | 99,08 | 99,26 |
| Количество изобутанола, кг/ч | – | – | 5545,5 | 5446,9 | 5309,9 |
| Концентрация н-бутанола, мас. % | 99,4 | 99,0 | 99,66 | 99,57 | 99,82 |
| Количество н-бутанола, кг/ч | – | – | 3886,5 | 3901,5 | 3463,7 |
| Массовая доля карбонильных соединений в н-бутаноле в пересчете на масляный альдегид, мас. % | 0,06 | 0,10 | 0,04 | 0,05 | 0,02 |

Колонны блока ректификации бутиловых спиртов с повышенной нагрузкой справляются и не требуют модернизации.

Список литературы

1. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. – М.: Наука, 1966. – 1423 с.
2. NIST Standard Reference Database. – URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
3. Машины и аппараты химических производств / под ред. В.М. Соколова. – М.: Машиностроение, 1982. – 384 с.
4. Багатуров С.А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1974. – 440 с.

References

1. Kogan V.B., Fridman V.M., Kafarov V.V. Ravrovesie mezhdru zhidkost'yu i parom [Equilibrium between vapor and liquid]. Moscow: Nauka, 1966, 1423 p.
2. NIST Standard Reference Database, available at: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
3. Mashiny i apparaty khimicheskikh proizvodstv [Apparatus and equipment of chemical production]. Ed. V.M. Sokolov. Moscow: Mashinostroenie, 1982, 384 p.

4. Bagaturov S.A. Osnovy teorii i rascheta peregonki i rektifikacyi [Fundamentals of distillation and rectification theory and calculation]. Moscow: Khimiya, 1974, 440 p.

Получено 15.06.2013

Об авторах

Кудинов Андрей Викторович (Пермь, Россия) – доцент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: kudinov@pstu.ru).

Федотов Константин Владимирович (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ttum@pstu.ru).

Рябов Валерий Германович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, декан химико-технологического факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: rvg@pstu.ru).

Нуждин Игорь Анатольевич (Пермь, Россия) – главный технолог, начальник отдела ЗАО «Сибур-Химпром» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 98, e-mail: Igor@siburperm.ru).

Хомяков Александр Владимирович (Пермь, Россия) – начальник отдела подготовки и координации проектов ЗАО «Сибур-Химпром» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 98, e-mail: Номуяков@siburperm.ru).

Репета Наталья Ивановна (Пермь, Россия) – начальник научно-исследовательской лаборатории ЦЗЛ ЗАО «Сибур-Химпром» (614055, г. Пермь, ул. Промышленная, 98, e-mail: n.repet@iburperm.ru).

About the authors

Kudinov Andrey Viktorovich (Perm, Russian Federation) – Associate Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: kudinov@pstu.ru).

Fedotov Konstantin Vladimirovich (Perm, Russian Federation) – Senior Lecturer, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ttum@pstu.ru).

Ryabov Valeriy Germanovich (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Dean of Chemical technology faculty, Perm

National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: rvg@pstu.ru).

Nuzhdin Igor' Anatol'evich (Perm, Russian Federation) – Chief Technologist, Head of Department, ZAO "Sibur-Khimprom" (Promyshlennaya st., 98, Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: Igor@siburperm.ru).

Khomyakov Aleksandr Vladimirovich (Perm, Russian Federation) – Head of Department of projects preparation and coordination, ZAO "Sibur-Khimprom" (Promyshlennaya st., 98, Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: Homyakov@siburperm.ru).

Repeta Natalya Ivanovna (Perm, Russian Federation) – Head of Research laboratory, ZAO "Sibur-Khimprom" (Promyshlennaya st., 98, Perm, 614055, Russian Federation; e-mail: n.repeta@siburperm.ru).