ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК
ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ИТС 18—2019
Производство основных органических химических веществ



Москва
Бюро НДТ
2019

gost.e-ecolog.ru

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ИТС 18—2019

ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Москва
Бюро НДТ
2019

Содержание

Введение VIII
Предисловие IX
Область применения 1
Раздел 1. Общая информация об отрасли основного органического синтеза 7
1.1. Перспективы развития промышленности основного органического синтеза 11
1.2. Анализ приоритетных проблем отрасли 11
1.2.1. Охрана окружающей среды 11
1.2.2. Источники общей опасности 12
1.2.3. Экономическая эффективность 13
Раздел 2. Производство низших олефинов и диенов 14
2.1 Производство этилена 14
2.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве этилена 14
2.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду 20
2.2. Производство пропилена 43
2.2.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 43
2.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве пропилена 49
2.3. Производство изобутилена 52
2.3.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 52
2.3.1.1. Каталитическое дегидрирование изобутана 52
2.3.1.2. Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен 55
2.3.1.3. Концентрирование изобутилена из ИИФ/БИФ фракций 58
2.3.1.4. Процесс экстрактивной ректификации изобутиленсодержащих фракций с ацетонитрилом с получением α-бутилен-изобутиленовой фракции 61
2.3.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве изобутилена 65

2.4. Производство бутадиена-1,3 79
2.4.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 79
2.4.1.1. Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом 79
2.4.1.2. Технологии получения бутадиена дегидрированием н-бутана под вакуумом 82
2.4.1.3 Технология получения бутадиена экстрактивной ректификацией с ДМФА 89
2.4.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве бутадиена 92
2.5. Производство изопрена 102
2.5.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 102
2.5.1.1. Двухстадийное дегидрирование изопентана 102
2.5.1.2. Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида 107
2.5.1.3. «Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида 110
2.5.1.4 Изомеризация нормального пентана в изопентан 113
2.5.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве изопрена 115
Раздел 3. Производство ароматических соединений 129
3.1. Производство бензола 129
3.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 129
3.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве бензола 138
3.2. Производство этилбензола 145
3.2.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 146
3.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве этилбензола 151
3.3. Производство стирола 155
3.3.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 157
3.3.2. Текущие уровни эмиссии в окружающую среду 163

3.4. Производство кумола ... 169
3.4.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 170
3.4.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве кумола ... 176
3.5. Производство α-метилстирола ... 179
3.5.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 179
3.5.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве α-метилстирола ... 182
3.6. Производство фенола и ацетона ... 184
3.6.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 184
3.6.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве фенола и ацетона ... 187
Раздел 4. Производство кислородсодержащих органических соединений ... 191
4.1. Производство метанола ... 191
4.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 191
4.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве метанола ... 194
4.2. Производство формальдегида ... 197
4.2.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 197
4.3. Производство оксида этилена и этиленгликолей ... 203
4.3.1. Описание технологического процесса получения оксида этилена окислением этилена кислородом или воздухом ... 203
4.4. Производство оксида пропилена ... 215
4.4.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 215
4.4.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве оксида пропилена ... 215
4.5. Производство метил-трет-бутилового эфира ... 215
4.5.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 216

4.6. Производство метил-трет-амилового и метил-втор- амиленового эфиров ... 221
4.6.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 221
4.6.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве МТАЭ и МВАЭ ... 223
4.7. Производство этанола ... 225
4.7.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 225
4.7.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве этанола ... 227
4.8. Производство бутиловых спиртов и 2-этилгексанола ... 228
4.8.1. Производство бутиловых спиртов ... 228
4.8.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 228
4.8.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве бутиловых спиртов ... 239
4.8.2. Производство 2-этилгексанола ... 245
4.8.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве 2-этилгексанола ... 247
4.9. Производство акриловой кислоты и ее эфиров ... 249
4.9.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 249
4.10. Производство терефталевой кислоты ... 259
4.10.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время ... 259
4.11. Производство диоктилтерефталата ... 266
4.12. Производство ацетатов ... 270
4.12.1.1. Описание технологического процесса получения метилацетата этерификацией уксусной кислоты ... 270
4.12.2.1. Описание технологического процесса получения бутилацетата этерификацией уксусной кислоты ... 274
4.12.3.1. Описание технологических процессов получения винилацетата ... 278

4.12.3.1.1. Описание технологического процесса получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты 278
4.12.3.1.2. Описание технологического процесса получения винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты 280
4.13. Производство малеинового ангидрида 287
4.14. Производство ацетилена 292
4.15. Производство ацетальдегида 297
4.16. Производство уксусной кислоты 302
Раздел 5. Производство дихлорэтана и винилхлорида 309
Раздел 6. Производство азотсодержащих органических веществ 319
6.3.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время 335
Раздел 7. Определение наилучших доступных технологий 347
Раздел 8. Наилучшие доступные технологии 348
8.1. Общие НДТ 348
8.2. НДТ производства основных органических химических веществ 349
Раздел 9. Перспективные технологии 365
9.1. Олефины и диены 365
9.1.1. Метатезис олефинов 365
9.1.2. Окислительная димеризация метана 365
9.1.3. Окислительное дегидрирование этана и пропана 365
9.1.4. Пиролиз в присутствии гетерогенного катализатора 366
9.1.5. Технология дегидратации этанола в этилен 367
9.1.6. Окислительное дегидрирование 367
9.1.7. Окислительная димеризация (конденсация) метана 368
9.1.8. Пиролиз в присутствии гетерогенного катализатора 368
9.1.9. Окислительное дегидрирование этана 368
9.1.10. Окислительное дегидрирование этана с раздельной подачей сырья и окислителя 369
9.1.11. Получение олефинов из метанола и его производных 369
9.2. Этиленоксид и этиленгликоли 370
9.2.1. Каталитическая гидратация этиленоксида 370
9.3. Ароматические углеводороды 370
9.3.1.Ароматизация легких алканов 370

9.3.2. Выделение бензола из пироконденсата или из неочищенного бензина пиролиза С6+: гидродеалкилирование алкилбензолов с блоком экстракции ароматических соединений 370
9.3.3. Производство бензола и параксилола из пиробензина и риформата 372
9.3.4. Производство бензола и параксилола из пиробензина и риформата 373
9.4. Формальдегид 374
9.4.1. Процесс под высоким давлением 374
9.5. Фенол 375
9.5.1. Прямое окисление бензола 375
9.6. Оксид пропилена 375
9.6.1. Окисление пропилена гидропероксидом кумола 375
9.6. Окисление пероксидом водорода 375
9.7. Пропиленгликоль 377
9.8. Бутиловые спирты 379
9.9. Дихлорэтан и винилхлорид 381
9.9.1. Альтернативные технологии 381
Заключительные положения и рекомендации 382
Приложение А (обязательное) «Перечень маркерных веществ и технологических показателей» 383
Приложение В (обязательное) 401
Перечень НДТ 401
Приложение Г (обязательное) Энергоэффективность 402
Приложение Д 403
(обязательное) 403
Заключение по наилучшим доступным технологиям 403
Библиография 412

Введение

Настоящий информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям является документом по стандартизации, разработанным в результате анализа технологических, технических и управленческих решений, применяемых в промышленности основного органического синтеза при производстве крупнотоннажных органических веществ.

Краткое содержание справочника НДТ:

Введение. Представлено краткое содержание справочника НДТ.

Предисловие. Указаны цель разработки справочника НДТ, его статус, законодательный контекст, краткое описание процедуры создания в соответствии с установленным порядком, а также взаимосвязь с аналогичными международными документами.

Область применения. Описаны основные виды деятельности, на которые распространяется действие справочника НДТ.

В **разделе 1** представлена информация о состоянии и уровне развития отрасли.

В **разделах 2–6** представлена информация по производству низших олефинов и диенов, ароматических соединений, кислородсодержащих органических соединений, дихлорэтана и винилхлорида, азотсодержащих органических веществ.

В **разделе 7–9** представлены НДТ, технологические показатели, экономические аспекты внедрения НДТ и информация о перспективных технологиях.

Заключительные положения и рекомендации. Приведены сведения об использованных материалах при подготовке справочника НДТ.

Библиография. Приведен перечень источников информации, использованных при разработке справочника НДТ.

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок разработки информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям установлены постановлением Правительства Российской Федерации от 23 декабря 2014 года № 1458. Перечень областей применения наилучших доступных технологий определен распоряжением Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 года № 2674-р.

1. Статус документа

Настоящий информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям (далее – справочник НДТ) является документом по стандартизации.

2. Информация о разработчиках

Справочник НДТ разработан технической рабочей группой № 18-2019 (ТРГ 18-2019) «Производство основных органических химических веществ» (ТРГ 18), состав которой утвержден приказом Минпромторга России от 21 июня 2019 года № 2177.

Справочник НДТ представлен на утверждение Бюро наилучших доступных технологий (далее – Бюро НДТ) (gost.e-ecolog.ru

3. Краткая характеристика

Справочник НДТ содержит описание применяемых при производстве низших олефинов и диенов, ароматических соединений, кислородсодержащих органических соединений, дихлорэтана и винилхлорида, азотсодержащих органических химических веществ технологий, использующихся в производстве и реализованных на территории Российской Федерации технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, водопотребление, повысить энергоэффективность, ресурсосбережение. Из описанных технологических процессов, оборудования, технических способов, методов определены решения, являющиеся наилучшими доступными технологиями (НДТ). Для НДТ в справочнике НДТ установлены соответствующие технологические показатели НДТ.

4. Взаимосвязь с международными, региональными аналогами

Справочник НДТ разработан с учетом справочника Европейского союза по НДТ «Крупнотоннажное производство основных органических химикатов» (Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Large Volume Organic Chemical Industry) и особенностей производства крупнотоннажных органических химических веществ в Российской Федерации.

5. Сбор данных

Информация о технологических процессах, оборудовании, технических способах, методах, применяемых при производстве низших олефинов и диенов, ароматических соединений, кислородсодержащих органических соединений, дихлорэтана и винилхлорида и азотсодержащих органических химических веществ в Российской Федерации, была собрана в процессе актуализации справочника НДТ в соответствии с Порядком сбора данных, необходимых для актуализации справочника по наилучшим доступным

технологиям, и анализа приоритетных проблем отрасли, утвержденным приказом Минпромторга России от 18 апреля 2017 года № 1234.

6. Взаимосвязь с другими справочниками НДТ

Взаимосвязь настоящего справочника НДТ с другими справочниками НДТ, разработанными в соответствии с распоряжением Правительства от 31 октября 2014 года № 2178-р, приведена в разделе «Область применения».

7. Информация об утверждении, опубликовании и введении в действие

Справочник НДТ утвержден приказом Росстандарта от 12 декабря 2019 г. № 2979.

Справочник НДТ введен в действие с 01 марта 2020 г., официально опубликован в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (gost.e-ecolog.ru

8. Взамен ИТС 18-2016

ИНФОРМАЦИОННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК ПО НАИЛУЧШИМ ДОСТУПНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

ПРОИЗВОДСТВО ОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Production of basic organic chemicals

Дата введения 2020–03–01

Область применения

Настоящий справочник НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

– производство низших олефиновых и диеновых углеводородов, в частности, производство этилена, пропилена, изобутилена, бутадиена и изопрена;

– производство ароматических соединений, в частности, бензола, этилбензола, стирола, изопропилбензола, α-метилстирола, фенола и ацетона;

– производство кислородсодержащих соединений, в частности, производство метанола, формальдегида, оксида этилена и этиленгликолей, оксида пропилена, метил-третбутилового, метил-трет-амилового и метил-втор-амиленового эфиров, этанола, бутиловых спиртов, 2-этилгексанола, акриловой кислоты и ее эфиров, терефталевой кислоты, диоктилтерефталата, ацетатов, ацетилена, ацетальдегида, уксусной кислоты;

– производство хлорсодержащих органических веществ, в частности, производство дихлорэтана и винилхлорида;

– производство азотсодержащих органических веществ, в частности, производство ацетатов, нитрила акриловой кислоты, аминов, меламина, капролактама.

Справочник распространяется на производство органических веществ из ископаемого углеродсодержащего сырья и из возобновляемых источников.

Справочник НДТ также распространяется на следующие процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать влияние на объемы эмиссий или масштабы загрязнения окружающей среды:

– хранение и подготовку сырья;

– методы предотвращения и сокращения эмиссий, образования и размещения отходов.

Дополнительные виды деятельности и соответствующие им справочники НДТ приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Дополнительные виды деятельности при производстве основных органических химических веществ и соответствующие им справочники НДТ

Вид деятельности	Наименование соответствующего справочника НДТ
Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух	Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях – ИТС 22-2016
Очистка и утилизация сточных вод	Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров) выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях – ИТС 8-2015
Утилизация и обезвреживание отходов	Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов)) – ИТС 15-2016
Размещение отходов	Размещение отходов производства и потребления – ИТС 17-2016
Хранение и складирование товаров (материалов)	Сокращение выбросов загрязняющих веществ, сбросов загрязняющих веществ при хранении и складировании товаров (грузов) – ИТС 46-2017
Системы охлаждения	Промышленные системы охлаждения – ИТС 20-2016
Использование энергии и энергоресурсов	Повышение энергетической эффективности при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности – ИТС 48-2017
Обращение со сточными водами и выбросами	Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности – ИТС 47-2017
Осуществление производственного экологического контроля	Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения – ИТС 22-2016
Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения	Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов – ИТС 10-2015

Справочник НДТ не распространяется на:

– производства органических веществ, основу которых составляют процессы переработки нефтяных фракций (подготовка и перегонка нефти, каталитический риформинг, каталитический крекинг, гидроочистка и другие), вошедшие в справочник НДТ «Переработка нефти»;

– процессы (вопросы), касающиеся исключительно обеспечения промышленной безопасности или охраны труда.

Сфера распространения настоящего справочника НДТ приведена в табл. 2 и на рис. 1.1.

Серым прямоугольником выделена сфера распространения настоящего справочника НДТ.

Таблица 2 – Сфера распространения ИТС НДТ

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034–2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
		Производство прочих основных органических химических веществ	20.14
		Производство углеводородов и их производных	20.14.1
20.14.11	Углеводороды ациклические		
20.14.11.120	Углеводороды ациклические ненасыщенные		
20.14.11.121	Этилен		
20.14.11.122	Пропен (пропилен)		
20.14.11.123	Бутен (бутилен) и его изомеры		
20.14.11.124	Бутадиен-1,3		
20.14.11.125	Изопрен		
20.14.11.126	Ацетилен		
20.14.11.129	Изобутилен-ректификат		
20.14.12	Углеводороды циклические		
20.14.12.130	Бензолы		
20.14.12.160	Стирол		
20.14.12.170	Этилбензолы		
20.14.12.180	Кумол		
20.14.13	Производные ациклических углеводородов хлорированные		
20.14.22	Спирты одноатомные		
20.14.22.111	Спирт метиловый (метанол)		
20.14.22.114	Спирт н-бутиловый (бутан-1-ол)		
20.14.23	Диолы, спирты многоатомные, спирты циклические и их производные		
20.14.23.111	Этиленгликоль (этандиол)		
20.14.23.112	Пропиленгликоль (пропан-1,2-диол)		
20.14.24	Фенолы, фенолоспирты и их производные		
20.14.24.110	Фенолы		

Продолжение таблицы 2

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034–2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
		Производство промышленных монокарбоновых жирных кислот, карбоновых кислот и их производных	20.14.3
20.14.32	Кислоты насыщенные ациклические монокарбоновые и их производные		
20.14.32.121	Кислота уксусная		
20.14.32.123	Эфиры уксусной кислоты сложные		
20.14.33	Кислоты ненасыщенные монокарбоновые, циклоалкановые, циклоалкеновые или циклотерпеновые ациклические поликарбоновые и производные этих соединений		
20.14.33.110	Кислота акриловая, ее соли и сложные эфиры		
20.14.34	Кислоты поликарбоновые ароматические и кислоты карбоновые с дополнительными кислородсодержащими функциональными группами, их производные, кроме кислоты салициловой и ее солей		
20.14.34.121	Кислота терефталевая		
20.14.34.129	Соли терефталевой кислоты прочие		
20.14.51	Соединения сераорганические и прочие соединения элементоорганические		
20.14.51.190	Соединения элементоорганические прочие		

Окончание таблицы 2

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034–2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
20.14.52	Соединения гетероциклические, не включенные в другие группировки; кислоты нуклеиновые и их соли		
20.14.52.110	Соединения гетероциклические, не включенные в другие группировки		
20.14.61	Соединения с альдегидной функциональной группой		

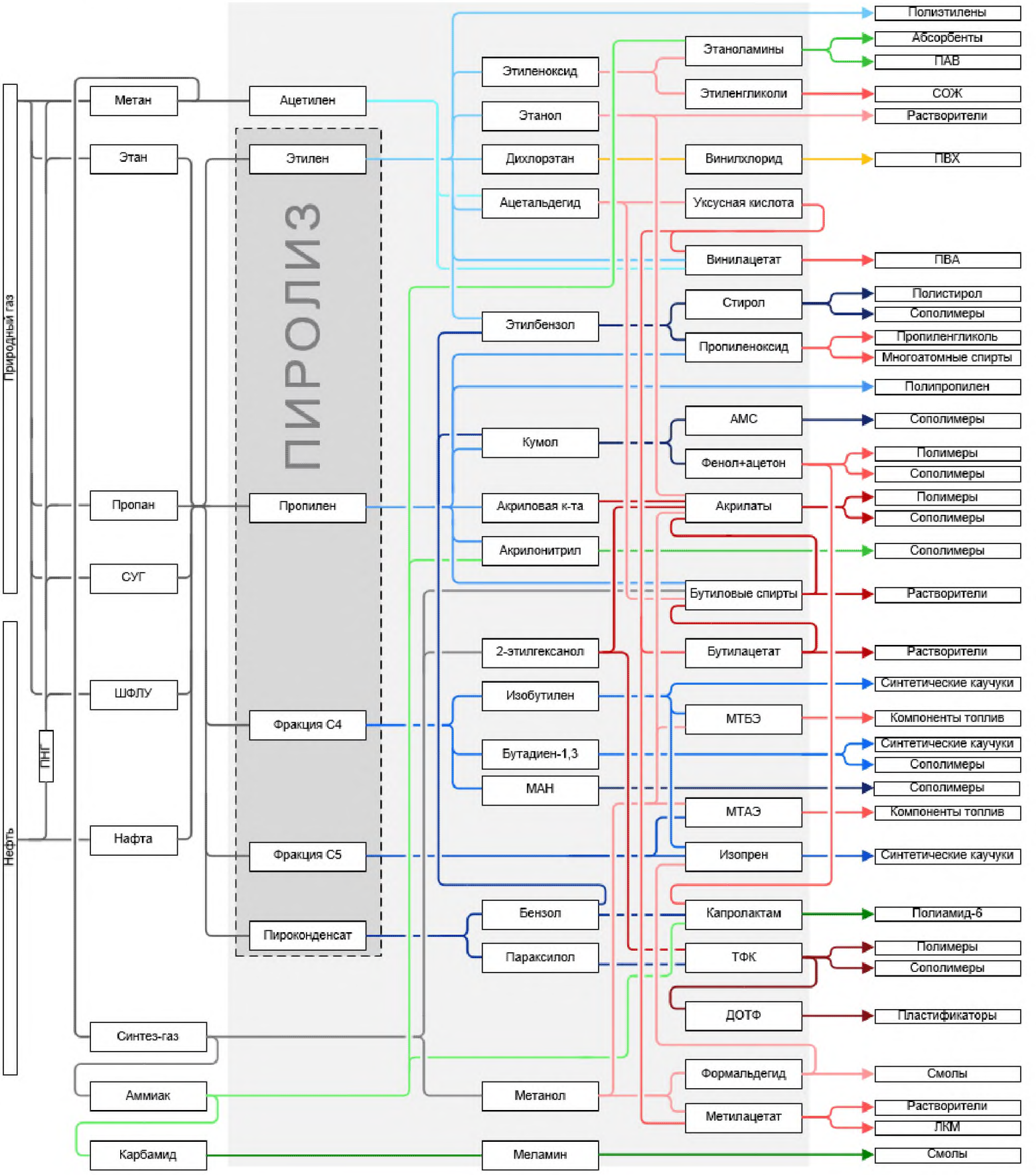


Рисунок 1.1 – Сфера распространения настоящего справочника НДТ

Раздел 1. Общая информация об отрасли основного органического синтеза

Основной органический синтез (тяжелый органический синтез) – промышленное многотоннажное производство органических веществ на основе углеродсодержащего сырья из природных ископаемых и из возобновляемых источников.

По своей химической природе продукты основного органического синтеза – это углеводороды, бензол и его гомологи, их галогенпроизводные, спирты и фенолы, оксиды олефинов, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные, нитросоединения, амины, нитрилы и др.

По своему назначению это промежуточные вещества для синтеза других товарных продуктов, мономеров для производства полимеров, экстрагентов, пластификаторов, поверхностно-активных веществ, растворителей, пестицидов, синтетического топлива, присадок и др.

Основной органический синтез зародился в конце XIX века на базе химической переработки продуктов коксования каменного угля. Из жидких продуктов коксования выделяли для последующих синтезов ароматические соединения (бензол, толуол, ксилолы, нафталин, антрацен и др.), из газообразных – этилен и водород. Кокс использовали для получения ацетилена через карбид кальция. Газификацией угля получали окись углерода или синтез-газ (смеси CO и H_2).

С начала XX века начался бурный рост нефтедобычи и нефтепереработки для производства моторных топлив и добычи природного газа для растущих потребностей энергетики. Это привело к появлению нового, более дешевого и разнообразного сырья для производства продуктов органического синтеза. Из природного газа, газового конденсата и попутных газов нефтедобычи выделяют и используют в качестве сырья парафиновые углеводороды C1-C5. Другим источником углеводородного сырья являются побочные продукты переработки нефти в моторные топлива и масла. Во всех термических и каталитических процессах переработки нефти и нефтяных фракций образуются парафиновые углеводороды и олефины нормального и изостроения C2-C5 (метан, этан, пропан, бутан, изобутан, этилен, пропилен, бутены, пентены, бутадиен). Из нефти выделяют также парафиновые углеводороды с прямой цепью из 15–40 углеродных атомов.

Быстрый рост потребления нового сырья для синтеза органических продуктов привел к созданию не связанных с переработкой нефти в топлива специальных производств этилена и пропилена большой единичной мощности (до 2 млн т в год) путем пиролиза углеводородных газов и нефтяных фракций. Продукты пиролиза явились также дополнительным источником диенов и ароматических углеводородов.

Кроме перечисленных выше углеводородов, CO и синтез-газа, другими сырьевыми составляющими в процессах основного органического синтеза являются водород, кислород, минеральные кислоты (серная, азотная, фосфорная), щелочи, аммиак, оксиды серы и др.

Номенклатура получаемых в настоящее время хлорорганических веществ включает свыше сотни наименований. Наиболее крупнотоннажный из них – хлористый винил.

Его получают из этилена и хлора и используют в качестве мономера при производстве поливинилхлорида (мировое производство свыше 40 млн т в год).

Широкое распространение в промышленности основного органического синтеза получили крупнотоннажные каталитические процессы окисления – этилена до оксида этилена, циклогексана до циклогексанона, п-ксилола до терефталевой кислоты, этил- и изопропилбензола до ихгидропероксидов, пропилена до акролеина и акриловой кислоты, метанола до формальдегида.

Значительное количество продуктов получают по реакциям гидрирования, дегидрирования и окислительного дегидрирования. Дегидрированием этилбензола получают стирол (мономер для производства полистирола), дегидрированием бутана – бутадиен (мономер для производства синтетического каучука). Окислительным дегидрированием получают формальдегид из метанола. Гидрированием масляного альдегида и 2-этилгексеналя получают бутанол и 2-этилгексанол, гидрированием бензола – циклогексан, гидрированием высших кислот или их эфиров – высшие спирты.

К другим процессам, широко используемым в основном органическом синтезе, относятся процессы алкилирования (получение этил- и изопропилбензола алкилированием бензола этиленом и пропиленом, метил-трет-бутилового и метил-трет-амилового эфиров), гидратации олефинов, лежащих в основе процесса выделения изобутилена из углеводородных фракций, а также при получении этанола, этерификации при получении эфиров акриловой кислоты, диоктилфталата и др.

Синтез-газ, получаемый сейчас преимущественно паровой конверсией метана, используют для производства метанола и в процессах оксо-синтеза альдегидов из олефинов.

Из-за колебания цен на нефть возродился интерес к синтезу углеводородов для моторного топлива по Фишеру-Тропшу из синтез-газа. По этой же причине промышленность начинает проявлять интерес к синтезам на основе метана и метанола (получение этилена из метана; этилена, пропилена и ароматических соединений из метанола).

Отрасль основного органического синтеза является ведущей и определяет прогресс всей химической промышленности – важного звена экономики страны.

Основными производителями органических химических веществ в России являются: ПАО «СИБУР Холдинг», ПАО «Нижнекамскнефтехим», ПАО «ЛУКОЙЛ», ОАО «НК «Роснефть», ОАО «Газпром нефтехим Салават», ПАО «Казаньоргсинтез» и др.

Основными процессами для производства органических химических веществ в России являются:

1. Пиролиз нефтяных фракций или углеводородных газов.

Пиролиз углеводородного сырья – основной процесс получения низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов – олефинов (этилена и пропилена).

В зависимости от исходного сырья (нафта, ШФЛУ, СУГ, ППФ, этан), температуры и времени контакта, в процессе пиролиза можно получать широкую гамму продуктов. Так, при пиролизе нафты при 750–850 °С выход олефинов C_2–C_4 может достигать 50%.

В качестве сопутствующих продуктов в процессе пиролиза могут образовываться газообразные непредельные соединения: бутены, изобутен и бутадиены. Одновременно при пиролизе образуются жидкие продукты, которые содержат такие ценные углеводороды, как изопрен, циклопентадиен, бензол, толуол, ксилол и другие, а также тяжелые смолы пиролиза. В настоящее время более 70% мирового производства бутадиена получают путем его выделения из C_4-фракции пиролиза. Аналогично почти 40% производства бензола выделяют из жидких продуктов пиролиза.

В настоящее время в России действуют 15 установок пиролиза, расположенных на 10 предприятиях.

2. Каталитический риформинг прямогонных бензиновых фракций.

Несмотря на то, что данный процесс вынесен в справочник НДТ «Переработка нефти», следует отметить, что это основной процесс для получения ароматических углеводородов.

В качестве исходного сырья используют узкие фракции бензина: (62–105°С) – для целевого получения бензола и толуола и (105–140°С) – для целевого получения толуола и ксилола.

3. Процессы алкилирования.

Процессы алкилирования – введение алкильных групп в молекулу органических соединений – используются в промышленности органического синтеза для получения широкой гаммы продуктов.

Так, алкилирование по атому углерода (С-алкилирование) используют для получения алкилароматических соединений (этилбензола, изопропилбензола), процессы алкилирования бензола этиленом или пропиленом осуществляют в присутствии апротонных катализаторов (комплекс Густавсона) в жидкой фазе и гетерогенных (цеолиты) катализаторов в жидкой или газовой фазах.

Алкилирование по атому кислорода (О-алкилирование) представляет собой реакцию, в результате которой алкильная группа связывается с атомом кислорода, а процесс используется для получения несимметричных простых эфиров – метил-трет-бутилового и метил-трет-амилового эфиров. Алкилирование метанола изобутиленом или изоамиленом осуществляют в жидкой фазе в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов – сульфокатионитов.

Процессы β-окисалкилирования (ввод замещенных алкильных групп) используются для получения этаноламинов, целлозольвов, карбитолов и неионогенных ПАВ и осуществляют в жидкой фазе в отсутствии катализаторов или в присутствии гомогенных катализаторов (алкоголятов).

Процесс N-алкилирования (замещения атомов водорода на алкильную группу в молекуле аммиака или амина) используется для получения алкиламинов. В частности, алкилированием аммиака метанолом в газовой фазе в присутствии гетерогенных катализаторов – оксида алюминия или алюмосиликатов получают метиламины.

4. Процессы гидрирования и дегидрирования.

Под дегидрированием понимают химические процессы, связанные с отщеплением атомов водорода от органического соединения. Гидрирование (или гидрогенизация) заключается в превращениях органических соединений под действием молекулярного водорода.

Процессы дегидрирования С4-С5 фракций углеводородов, этилбензола, метанола и циклогексанола используют для получения изобутилена, 1,3-бутадиена, изопрена, стирола, формальдегида, циклогексанона. Гидрированием бутаналя и 2-этилгексеналя получают бутиловые спирты и 2-этилгексанол. Все эти процессы протекают в присутствии гетерогенных катализаторов, но гидрирование осуществляют в жидкой фазе под давлением водорода, а процессы дегидрирования – газовой фазе, как правило, с использованием инертных разбавителей.

5. Процессы окисления.

К процессам окисления в промышленной органической химии относят процессы превращения исходных веществ, протекающие под действием окислителей. В качестве окислителей в промышленности, главным образом, используют воздух, технический кислород, пероксид водорода и органические гидропероксиды (этилбензола и изопропилбензола), которые получают прямым некаталитическим окислением этилбензола и изопропилбензола.

Окислением п-ксилола, пропилена и циклогексана воздухом получают терефталевую кислоту, акролеин, акриловую кислоту, циклогексанол и циклогексанон. Путем окисления этилена воздухом или кислородом получают оксид этилена, эпоксидированием пропилена гидропероксидом этилбензола – оксид пропилена.

6. Процессы гидратации и дегидратации.

Под процессами гидратации или дегидратации понимают ввод или отщепление от молекулы органического соединения молекулы воды.

Гидратацией этилена и оксида этилена получают этанол и этиленгликоль. дегидратацией диметилкарбинола получают α-метилстирол, дегидратацией триметилкарбинола – изобутилен (на стадии выделения изобутилена и C_4-фракций). Реакции гидратации и дегидратации лежат в основе последних стадий получения изопрена из формальдегида и изобутилена (по реакции Принса).

7. Процессы хлорирования/оксихлорирования, хлоргидрирования и дегидрохлорирования.

Хлорированием в органическом синтезе в широком смысле слова называют процессы, при которых в молекулу органического соединения вводят атомы хлора. В зависимости от типа хлорирующего агента (хлор, хлористый водород) и условий осуществления процесса различают процессы хлорирования, гидрохлорирования, оксихлорирования и хлоргидрирования.

Хлорированием/оксихлорированием этилена хлором/хлористым водородом получают дихлорэтан, хлоргидрированием пропилена в водной среде – пропиленхлоргидрин.

Под дегидрохлорированием понимают процессы отщепления хлористого водорода от молекулы хлорорганических соединений, которые могут протекать как термически, так и под действием щелочей. Так, термическим дегидрохлорированием дихлорэтана в газовой фазе получают винилхлорид. Щелочным дегидрохлорированием пропиленхлогидрина в жидкой фазе получают оксид пропилена.

1.1. Перспективы развития промышленности основного органического синтеза

Главными предпосылками развития промышленности основного органического синтеза являются:

– необходимость обеспечения основным сырьем практически всех отраслей химической промышленности, выпускающих синтетические материалы;

– возможность использования многочисленных источников сырья (нефти, газа, угля, древесины, отходов многих нехимических производств и т. д.), в том числе и таких, как воздух и вода;

– возможность получения одних и тех же конечных продуктов из различных исходных соединений, что обусловливает гибкость всей отрасли и ее приспособляемость к меняющимся источникам сырья;

– быстрое развитие систем нефте- и газопроводов, а также линий электропередач, обеспечивающих сырьем и энергией как действующие, так и строящиеся предприятия отрасли.

1.2. Анализ приоритетных проблем отрасли

Развитие отрасли происходит в направлении повышения экономической эффективности и обеспечения экологической и общей производственной безопасности производств.

1.2.1. Охрана окружающей среды

К факторам негативного воздействия на окружающую среду при производстве основных органических химических веществ относятся:

– выбросы в атмосферу;

– сточные воды;

– крупнотоннажные побочные продукты;

– прочие факторы негативного воздействия.

Охрана окружающей среды и экологическая безопасность обеспечивается выбором сырья и химических стадий его переработки, реализация которых позволяет минимизировать образование побочных продуктов, и их низкой токсичностью, а также наличием специальных технологических стадий по обезвреживанию отходов.

К основным загрязняющим веществам, выбрасываемым в атмосферу, относятся: оксиды азота, оксид углерода, углеводороды, диоксид серы и т.д.

Наличие на предприятиях установок для очистки сточных вод позволяет предупредить попадание загрязняющих веществ в водоемы. Кроме того, очищенная вода может быть возвращена в производство путем организации водооборотных циклов, в результате чего сократится потребление воды.

Рассматривая эмиссии в виде сточных вод (сбросов) от описываемых в настоящем справочнике НДТ технологий, следует отметить, что в большинстве случаев сброс напрямую в водный объект отсутствует.

Способы снижения эмиссий:

– предварительная очистка сточных вод перед сбросом во внешние источники;

– снижение образования сточных вод за счет вторичного использования в производственных процессах, организации и (или) модернизации водооборотных циклов (в частности, внедрение бессточных систем);

– сжигание стоков;

– передача третьим лицам для вторичного использования, либо с целью более глубокой очистки на сторонних очистных сооружениях.

На всех рассматриваемых производствах технологические сточные воды собираются, очищаются от загрязняющих веществ и направляются на повторное использование в производстве. Дебалансные воды, которые не могут быть использованы, после очистки сбрасываются в поверхностные водные объекты или удаляются в водовмещающие пласты горных пород (раздел 1.4.5 ИТС НДТ 47-2017), или передаются сторонним организациям для дальнейшего использования или очистки, или могут быть дополнительно очищены на собственных очистных сооружениях.

На ряде предприятий исторически сложились схемы водопользования, когда на свои очистные сооружения поступают не только неочищенные сточные воды других предприятий (абонентов), но и комунальные стоки водоканалов, смешивающих поступающие сточные воды со своими производственными и хозяйственно-бытовыми сточными водами для очистки и последующего сброса в водный объект.

Органические вещества в сточных водах производств оцениваются по показателю ХПК для целей дальнейшей очистки на «собственных» или «сторонних» биологических очистных сооружениях. В процессе биологической очистки органические вещества подвергаются полной деструкции. В водные объекты могут попадать продукты процессов биологической очистки стоков.

Данный справочник не рассматривает методы биологической очистки стоков.

1.2.2. Источники общей опасности

Источниками общей производственной опасности являются процессы, протекающие при высоких температурах и давлениях и использующие токсичные, горючие и взрывоопасные вещества. Общая производственная безопасность обеспечивается соблюдением федеральных правил и норм в области промышленной безопасности. Кардиналь-

ным путем повышения производственной безопасности является переход к другим химическим процессам и катализаторам, не требующим использования опасных веществ и жестких условий проведения процессов.

1.2.3. Экономическая эффективность

Экономическая эффективность определяется:

– оптимальным выбором приемлемого по стоимости, доступности и качеству сырья;

– оптимальным выбором химических стадий переработки сырья, обеспечивающих высокую селективность и минимальное образование побочных продуктов, требующих дополнительных затрат для их переработки или безопасного сброса в окружающую среду;

– минимизацией энергетических затрат путем правильного выбора химических стадий, оптимизации параметров работы реакционных узлов и стадий разделения, выделения и очистки продуктов реакции;

– использованием более эффективных стадий разделения, выделения и очистки продуктов реакции, включая процессы мембранного разделения, промышленной хроматографии и др.;

– созданием новых катализаторов, обладающих высокой активностью и обеспечивающих высокую селективность образования целевого продукта в течение длительного периода работы (до нескольких лет).

Раздел 2. Производство низших олефинов и диенов

В данном разделе рассмотрены технологии производства следующих органических веществ: этилен, пропилен, изобутилен, бутадиен-1,3 и изопрен.

2.1 Производство этилена

Этилен (этен, химическая формула C_2H_4, структурная формула $H_2C{=}CH_2$) является базовым полупродуктом нефтехимической промышленности. Более половины объема производимого этилена используется в качестве мономера для получения полиэтилена и его сополимеров с пропиленом, винилацетатом, стиролом, этилакрилатом. Этилен является сырьем получения этиленоксида (целевая продукция – этиленгликоли, полиэтилентерефталат и др.), ацетальдегида (целевая продукция – уксусная кислота, ацетат целлюлозы), винилацетата (целевая продукция – поливинилацетат и его сополимеры), дихлорэтана (целевая продукция – поливинилхлорид и его сополимеры), этилбензола (целевая продукция – полистирол и его сополимеры, бутадиен-стирольные каучуки и латексы), этанола (целевая продукция – этилацетат) и других продуктов органического синтеза. В 2017 году в России произведено 2859 тыс. т этилена.

В России подавляющее большинство этилена производится путем пиролиза (парового крекинга) углеводородного сырья: этана, сжиженных углеводородных газов (СУГ), широкой фракции углеводородных газов (ШФЛУ), различных бензиновых фракций. Этилен получают в ряде процессов как сопутствующий или побочный продукт, в том числе на установках каталитического крекинга на нефтеперерабатывающих заводах. В настоящем справочнике рассмотрены процессы производства этилена как основного продукта процесса пиролиза углеводородного сырья. Технология каталитического крекинга представлена в соответствующем разделе справочника ИТС НДТ 30 «Переработка нефти».

2.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве этилена

Пиролизные мощности российских предприятий можно условно разделить на следующие группы по видам сырья:

- пиролиз этановой и пропановой фракций;
- пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья;
- пиролиз этановой фракции, СУГ;
- пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновых фракций.

От типа применяемого сырья и его качества зависят выходы продуктов и расходные нормы по сырью пиролиза.

Технологический процесс пиролиза состоит из следующих основных стадий:

- пиролиз в трубчатых печах;
- подготовка пирогаза к компримированию;

- компримирование пирогаза;
- очистка и осушка;
- глубокое охлаждение;
- газоразделение;
- переработка пироконденсата.

Помимо этилена, на установках пиролиза получают водород, метан, пропилен, фракцию С4, содержащую 30–40% масс. бутадиена, 25–30% масс. изобутилена, фракцию С5, тяжелую смолу пиролиза и пиролизный бензин (жидкие продукты пиролиза), из которой выделяют ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилолы.

Поточная схема процесса пиролиза приведена на рис. 2.1.1.

В России пиролизные производства построены по технологиям Lummus (McDermott), Linde, ВНИИОС.

Пиролиз представляет собой кратковременную высокотемпературную обработку углеводородного сырья при низких давлениях с целью получения пирогаза с максимальным содержанием этилена и пропилена. Процесс сопровождаются значительным количеством химических превращений углеводородов.

Углеводородное сырье подвергают пиролизу в смеси с водяным паром в трубчатых печах при температуре 750–880 °С в зависимости от вида сырья и конструкции пирозмеевика и давлениях, близких к атмосферному. Температуру в печах пиролиза поддерживают сжиганием топливного газа. Время пребывания паросырьевой смеси в реакционной зоне составляет 0,1–0,8 с. Полученную реакционную смесь (пирогаз) подвергают резкому охлаждению до 330–450 °С в закалочно-испарительных аппаратах с выработкой пара высокого давления 11–14 МПа. Дальнейшая схема разделения продуктов пиролиза зависит от типа используемого сырья и технологии.

В процессах Lummus и ВНИИОС (основное сырье – бензиновые фракции) охлажденный дополнительно впрыском закалочного масла пирогаз направляют в колонну первичного фракционирования, где посредством подачи пироконденсата отделяют тяжелую смолу пиролиза. Вывод тяжелой смолы пиролиза осуществляют из куба колонны. Балансовый избыток пироконденсата выводят из колонны для разделения на фракции жидких продуктов пиролиза различного состава.

С верха колонны отводят пирогаз, который направляют на водную промывку. После вывода воды из пирогаза его направляют на компримирование. После каждой ступени компрессора пирогаз охлаждают оборотной водой и разделяют на газовую и жидкую фазы в сепараторах.

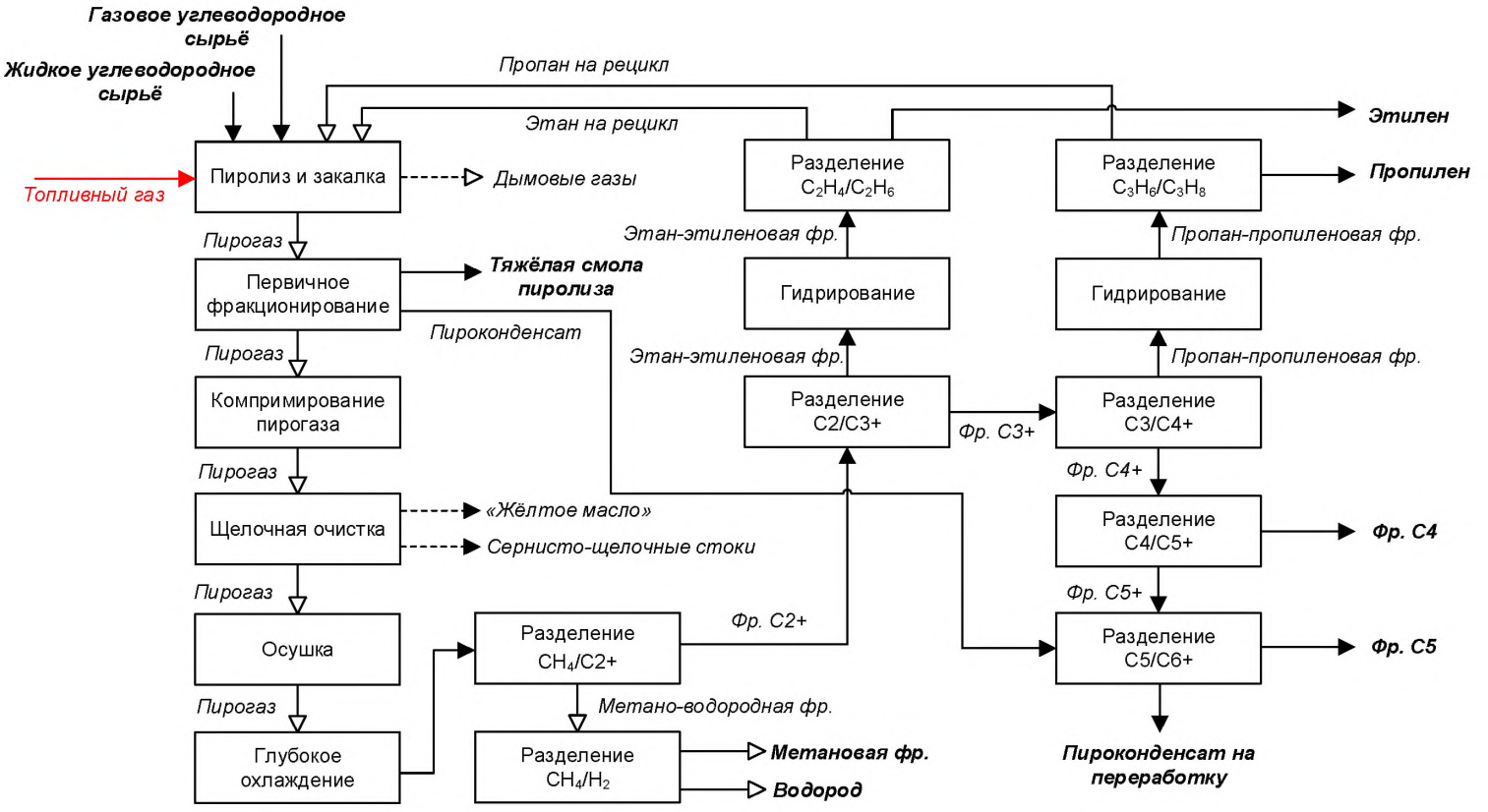


Рисунок 2.1.1 – Принципиальная схема процесса пиролиза углеводородного сырья

Между ступенями сжатия пирогаз направляют в абсорбционную колонну для щелочной очистки углеводородов от кислых газов (сероводорода и диоксида углерода). Циркулирующий водный раствор щелочи непрерывно обновляют путем добавления свежей щелочи. В результате взаимодействия щелочи и сероводорода образуются сернисто-щелочные стоки, а в процессе протекания побочных реакций альдольной конденсации образуется побочный продукт – «желтое масло». Сернисто-щелочные стоки выводят на узел обезвреживания, которое заключается в экстрагировании органических соединений углеводородным растворителем и дальнейшим окислением сульфидов в сульфаты. «Желтое масло» выводят на термическое обезвреживание совместно с отработанным углеводородным растворителем с узла обезвреживания сернисто-щелочных стоков.

Жидкую фазу пирогаза (пироконденсат) после сепараторов направляют на стабилизацию и в колонну-депентанизатор. Компримированный пирогаз подают на глубокое охлаждение с предварительной тонкой осушкой на молекулярных ситах до остаточного содержания влаги не более 1–3 ppm. Охлаждение пирогаза осуществляют ступенчато в последовательно расположенных пластинчатых теплообменниках до температуры минус 160–170°С за счет холодильных циклов пропилена и этилена, а также холода обратных потоков метана и водорода. После каждой стадии охлаждения выделяют углеводородный конденсат, который направляют в ректификационную колонну-деметанизатор для выделения метано-водородной фракции (топливный газ). Несконденсированный водородсодержащий газ (ВСГ) после глубокого охлаждения с концентрацией водорода не менее 97% об. подают на метанирование (удаление монооксида углерода) и используют для гидрогенизационных процессов.

Кубовый продукт деметанизатора направляют в ректификационную колонну-деэтанизатор, где происходит отделение этан-этиленовой фракции (ЭЭФ) от остальных углеводородов. Кубовый продукт деэтанизатора направляют в ректификационную колонну-депропанизатор, где происходит отделение пропан-пропиленовой фракции (ППФ) от остальных углеводородов. Выделенные ЭЭФ и ППФ направляются в адиабатические реакторы, где в стационарном слое катализатора осуществляется селективное гидрирование ацетиленовых углеводородов. Гидрированные ЭЭФ и ППФ подают в ректификационные колонны, где верхом осуществляется выделение товарных этилена и пропилена. Кубовые продукты колонн – этан и пропановую фракцию – возвращают в печи пиролиза в качестве рециклового сырья.

Кубовый продукт депропанизатора направляют в ректификационную колонну-дебутанизатор, где делят на фракцию С4 и легкий пиролизный бензин. Полученный легкий пиролизный бензин смешивают с тяжелым со стадии фракционирования и подают в ректификационную колонну-депентанизатор, где извлекают фракцию С5. Кубовый продукт депентанизатора направляют в ректификационную колонну для выделения фракции С6-С8 и фракции С9.

Принципиальное отличие процесса Linde заключается в предварительном выделении фракции С3+ перед глубоким охлаждением пирогаза и во «фронтальном» гидрировании ацетилена в широкой фракции С2–. Гидрирование ацетиленовых углеводородов осуществляют в изотермических реакторах. При гидрировании ацетилена во фракции С2– осуществляется метанирование монооксида углерода. Выделение водорода осуществляют с концентрацией 99,9% об. на узле короткоцикловой адсорбции.

Описание технологического процесса приведено в табл. 2.1.1.

Таблица 2.1.1 – Описание технологического процесса пиролиза углеводородного сырья

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Жидкое углеводородное сырье. Газовое углеводородное сырье. Этан, пропан со стадии газоразделения. *Топливный газ*	Пиролиз и закалка	Пирогаз	Дымовые газы	Печь пиролиза. Закалочно-испарительный аппарат	
Пирогаз	Первичное фракционирование	Пирогаз. Тяжелая смола пиролиза. Пироконденсат на стадию разделения углеводородов С4/С5+		Колонна первичного фракционирования	
Пирогаз	Компримирование пирогаза	Пирогаз		Турбокомпрессор	
Пирогаз	Щелочная очистка	Пирогаз	Сернисто-щелочные стоки. «Желтое масло»	Колонна щелочной очистки	
Пирогаз	Осушка	Пирогаз		Осушитель Адсорбер	

Продолжение таблицы 2.1.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пирогаз	Глубокое охлаждение	Углеводороды		Пластинчатый теплообменник	
Углеводороды	Разделение углеводородов CH_4/C2+	Фракция C2+ . Метано-водородная фракция		Ректификационная колонна	
Метано-водородная фракция	Разделение CH_4/H_2	Метановая фракция. Водород		Холодный блок	
Фракция C2+	Разделение углеводородов C2/C3+	Этан-этиленовая фракция Фракция C3+		Ректификационная колонна	
Этан-этиленовая фракция	Гидрирование	Этан-этиленовая фракция		Ректификационная колонна	
Этан-этиленовая фракция	Разделение углеводородов C2H4/C2H6	Этан на рецикл. **Этилен**		Ректификационная колонна	
Фракция C3+	Разделение углеводородов C3/C4+	Пропан-пропиленовая фракция. Фракция C4+		Ректификационная колонна	
Пропан-пропиленовая фракция	Гидрирование	Пропан-пропиленовая фракция		Ректификационная колонна	

Окончание таблицы 2.1.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пропан-пропиленовая фракция	Разделение углеводородов C_3H_6/C_3H_8	Пропан на рецикл. **Пропилен**		Ректификационная колонна	
Фракция С4+	Разделение углеводородов С4/С5+	Фракция С4. Фракция С5+		Ректификационная колонна	
Пироконденсат со стадии первичного фракционирования	Разделение углеводородов С5/С6+	Фракция С5. Пироконденсат на переработку		Ректификационная колонна	

Улучшение технико-экономических показателей процесса пиролиза может быть достигнуто при выполнении следующих мероприятий: установке газоанализаторов на пароперегревателях, применении высокоизлучающего покрытия на футеровке печей пиролиза, замене «холодной» изоляции на более эффективную, применении системы анализа кислорода на печах пиролиза, оптимизации содержания метана в водородсодержащем газе на печи пиролиза, одновременном выжиге двух закалочно-испарительных устройств, сокращении времени пуска печей пиролиза, подаче водорода в топливную сеть, сокращении времени выжига кокса на печах пиролиза, улавливании легких фракций.

2.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 2.1.2.

В таб. 2.1.3–2.1.5 представлена информация по выбросам, сбросам и отходам предприятий-производителей этилена. В производстве этилена образуются такие отходы, как кокс и отработанный цеолит (для осушки охлажденного газообразного пирогаза в осушителях – катализатор на основе оксида алюминия с содержанием железа менее 2,0% отработанный).

Таблица 2.1.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве этилена в расчете на тонну олефинов С2-С3

Наименование	Единицы измерения	Пиролиз этановой и пропановой фракций		Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья		Пиролиз этановой фракции, СУГ		Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновых фракций	
		Расход							
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный	минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Сырьё	кг/т	–	1230	1510	1600	1753	2078	1950	2326
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	1129	267	300	1150	1356	37	100
Теплоэнергия	Гкал/т	–	1,13	–	–	1,6	2,2	0,13	5,00
Топливо	т.у.т./т	–	-	0,331	0,350	0,683	0,956	0,011	0,750

Таблица 2.1.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве этилена

Наименование загрязняющего вещества	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновых фракций		
	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т олефинов С2-С3											
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NOx)	–	1,50	–	0,5	1,1	0,8	–	1,70	–	0,03	4,54	2,26
Метан	–	0,0022	–	–	–	–	–	0,47	–	0,0041	0,72	0,18
Углерода оксид (CO)	–	2,81	–	6,0	8,0	7,0	–	1,35	–	0,45	5,30	2,94
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	–	1,58	–	0,5	1,5	1,0	–	0,22	–	0,14	8,00	4,83
Пропилен	–	0,0008	–	0,1	0,4	0,25	–	0,70	–	0,0012	1,14	0,52
Этилен	–	4,07	–	0,1	0,4	0,25	–	0,63	–	0,0012	1,33	0,60
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем												

Таблица 2.1.4 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве этилена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновых фракций		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т олефинов С2-С3											
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Направляются в централизованную систему водоотведения и далее на очистные сооружения	–	0,0009	–	–	0*	–	–	7,8	–	0,0047	0,33	0,15
ХПК		–	–	–	–	0*	–	–	12,1	–	0,0080	9,0	2,9
БПК полн.		–	0,072	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
pH, ед.		8,4	11,7	–	–	–	–	5,6	11,7	–	6,5	11,2	–
* Значения в случае использования бессточной технологии (сточные воды направляются на очистные сооружения, очищенная вода возвращается в технологический процесс)													

Таблица 2.1.5 – Отходы производства этилена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Кокс, отработанный при очистке газов пиролиза пропан-бутановой фракции в производстве этилена	4	Очистка газов пиролиза	Размещение на полигоне для захоронения твердых неутилизируемых отходов или обезвреживание	0,042	0,089	0,065	–	–	–	–	–	–	0,0088	0,12	0,040

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия активного с содержанием палладия не более 0,25% отработанный	3	Очистка водородной фракции от оксида углерода, гидрирование ацетиленистых и непредельных углеводородов	Аффинаж	–	–	–	–	0,048	–	–	–	–	0,017	0,068	0,085
Катализатор на основе оксидов кремния и алюминия отработанный закоксованный	4			–	–	–	–	0,094	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Цеолит отработанный при осушке воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами	5		Захоронение	–	–	–	–	0,14		–	0,37	–	0,087	0,25	0,17
Ионообменные смолы на основе полимера стирол-дивинилбензола отработанные	4			–	–	–	–	0,020	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы производства углеводородов и их производных («желтое» масло)	3	Установка щелочной очистки	Термическое обезвреживание	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,68	0,81	0,75
Мелочь коксовая (отсев)	5	Выжиг змеевиков и чистка закалочно-испарительных аппаратов (ЗИА) печей пиролиза		–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,040	0,15	0,091

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Коксовые отложения при зачистке технологического оборудования производства этилена	4	Зачистка технологического оборудования в процессе пиролиза		–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,0088	0,053	0,031
Отходы щелочной очистки пирогаза от соединений серы и двуокиси углерода в производстве этилена и пропилена	3	Щелочная очистка пирогаза от сернистых соединений и двуокиси углерода		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	16,0	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на алюмосиликатной основе никелевый с содержанием никеля в количестве не более 35,0% отработанный	3	Процесс очистки водорода от окиси углерода и двуокиси углерода в реакторе узла метанирования	Размещение на собственном полигоне для захоронения твердых неутилизируемых отходов	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,0057	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием оксида никеля не более 11,0 % отработанный	3	Процесс гидрирования от алкилароматических соединений стирольного типа и диеновых соединений		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,028	–
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием хрома менее 27,0% отработанный	3	Узел выделения этилена; Узел выделения пропилена; Узел выделения у/в С6-С8		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,035	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием железа менее 2,0% отработанный	4	Процесс осушки охлаждённого газообразного пирогаза	Размещение на собственном полигоне для захоронения твердых неутилизируемых отходов	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,025	0,058	0,083

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Уголь активированный отработанный, загрязненный нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15%)	4	Докотловая обработка воды, очистка конденсата от нефтепродуктов, процесс очистки конденсата от примесей углеводородов в фильтрах конденсата	Размещение на собственном полигоне для захоронения твердых неутилизируемых отходов, сжигание	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,00098	0,067	0,026

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Изделия керамические производственного назначения, утратившие потребительские свойства, малоопасные	4		Захоронение	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,0037	–
Керамические изделия прочие, утратившие потребительские свойства, незагрязненные	5			–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,032	0,107	0,139

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Ионообменные смолы отработанные при водоподготовке	5	Регламентная замена катионитовой, анионитовой и смешанных фильтров, отработанных в процессе обессоливания природной воды при водоподготовке	Размещение на собственном полигоне для захоронения твёрдых неутилизируемых отходов		–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,020	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Сульфоуголь отработанный	4	Регламентная замена сульфоугля в фильтре конденсата при очистке конденсата от продуктов коррозии железа при производстве этилена	Размещение на собственном полигоне для захоронения твердых неутилизируемых отходов												

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы в виде коксовых масс при зачистке технологического оборудования производств нефтепродуктов	4	Печи пиролиза бензина и ПБФ	Передача на обезвреживание в специализированную организацию	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,12	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Продукты полимеризации кубового остатка ректификации этилена при пропарке и зачистке кипятильного оборудования	4	Узел первичного фракционирования	Сжигание на собственном предприятии	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,0025	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Коксовые отложения при зачистке технологического оборудо-вания производства этилена	4	Подогрев кубовых продуктов колонн, в результате которого при высоких температурах про-исходит процесс полимеризации непредельных углеводородов	Размещение на собственнои полигоне для захоронения твёрдых неутилизируемых отходов	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,053	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы зачистки оборудования для сбора жидких углеводородов при отстаивании сточных вод производства этилена	3	Коксовые отложения при зачистке технологического оборудования производства этилена	Использование для получения котельного топлива	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,24	–

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы минеральных масел индустриальных	3	Смазка насосов, подшипниковых узлов,замена уплотнительной и рабочей жидкости в системах турбоагрегатов	Утилизация, очистка и повторное использование	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,028	0,12	0,070
Отходы минеральных масел компрессорных	3	Компримирование пирогаза, замена масла в компрессорах	Очистка и повторное использование, обезвреживание	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,073	0,21	0,12

Продолжение таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Стекловолокно, загрязненное нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15%)	4	Узел выделения этилена; узел выделения пропилена; узел выделения углеводородов С6-С8	Передача на обезвреживание в специализированную организацию	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,038	
Керамические изделия прочие, утратившие потребительские свойства, незагрязненные	5	Узел выделения этилена; узел выделения пропилена; узел выделения углеводородов С6-С8	Размещение на полигоне бытовых отходов	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,044	

Окончание таблицы 2.1.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Пиролиз этановой и пропановой фракций			Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья			Пиролиз этановой фракции, СУГ			Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновой фракции		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т олефинов С2-С3											
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	3	Чистка трубопроводов, емкостей	Передача на обезвреживание в специализированную организацию, размещение в аварийной ёмкости, термическое обезвреживание	–	–	–	–	–	–	–	0,17	–	0,065	2,10	1,18

2.2. Производство пропилена

Пропилен (пропен, химическая формула C_3H_8, структурная формула ) является мономером для производства полипропилена, а также сырьем для получения акрилонитрила, кумола, пропилена, акриловой кислоты и других крупнотоннажных продуктов органического синтеза.

Мировое производство пропилена превышает 100 млн т в год. В Российской Федерации производится около 2 млн т пропилена в год. Основное количество пропилена производится путем пиролиза углеводородного сырья (СУГ, ШФЛУ, различных бензиновых фракций), а также дегидрированием пропана и как сопутствующий продукт каталитического крекинга. В настоящем разделе рассмотрена технология получения пропилена дегидрированием пропана. Технология получения пропилена путем пиролиза углеводородного сырья детально рассмотрена в главе 2.1 «Производство этилена»; технология получения пропилена в процессе каталитического крекинга рассмотрена в соответствующем разделе справочника ИТС НДТ-30 «Переработка нефти».

2.2.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

В России пропилен дегидрированием пропана получают по технологии UOP «Олефлекс» с непрерывной регенерацией платинового катализатора.

Производство дегидрирования пропана представляет собой процесс каталитического дегидрирования пропана в пропилен с использованием непрерывной регенерации катализатора.

Производство дегидрирования пропана состоит из трех основных секций:

- секции очистки сырья;
- реакторной секции;
- секции выделения продукта.

Каждая из данных секций, в свою очередь, включает в себя узлы переработки потока сырья. Секция очистки сырья предназначена для удаления метанола и извлечения азотных компонентов, металлов, воды и тяжелых углеводородов из свежего пропанового сырья. Удаление метанола необходимо, чтобы избежать образования окиси углерода в реакторах дегидрирования, который может вызвать дезактивацию катализатора. Примеси также могут вызвать дезактивацию катализатора.

Свежее сырье – пропановую фракцию – подают в промывочную колонну, где встречным потоком циркуляционной воды из него вымывается метанол. Обогащенную метанолом воду выводят из промывочной колонны и после нагрева направляют в метанольную колонну, где происходит процесс очистки воды от метанола. Балансовое количество метанола выводят потребителям. Отпаренную воду после охлаждения возвращают на промывку пропана.

Очищенную от метанола пропановую фракцию направляют далее последовательно сверху вниз через защитные адсорберы для удаления соединений азота и следов металлов. Для удаления воды, содержащейся в сырье после промывки, поток

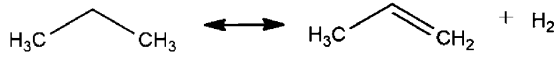
направляют в коагулятор (где отделяется основная масса принесенной воды) и осушители (заполненные адсорбентом, где отделяется остаточное количество воды от пропанового потока). Очищенный пропан направляют в депропанизатор для удаления тяжелых углеводородов.

Перед подачей в депропанизатор сырьевой поток обезметаноленного пропана смешивают с рецикловым пропаном из узла разделения пропан-пропиленовой фракции и направляют в теплообменник, где нагревают до 106 °С. Пропан из теплообменника направляют в депропанизатор в виде парожидкостной смеси. Пары очищенного от тяжелых углеводородов пропана конденсируют в воздушном холодильнике и направляют в систему сепарации. В системе сепарации очищенный пропан смешивают с потоком водорода, после чего направляют в реакторную секцию.

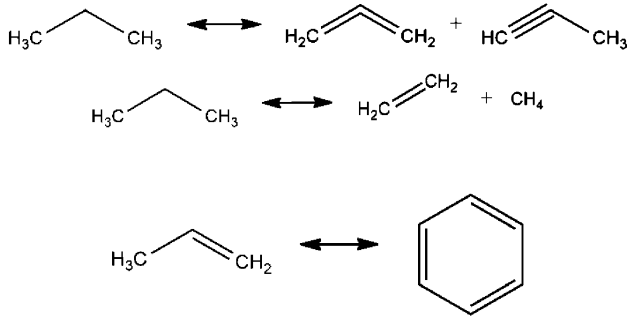
Кубовый продукт из депропанизатора направляют в колонну отпарки, где происходит отделение легких углеводородов, которые направляют в топливную сеть, тяжелые углеводороды выводят потребителям.

Перед подачей в реакторную секцию в сырьевой поток впрыскивают диметилдисульфид (ДМДС). ДМДС предупреждает обуглероживание стали за счет образования слоя сульфида хрома на поверхности труб реакторов и печей, а также снижает протекание реакции термического расщепления пропана. Сырьевой поток последовательно направляют через 4 реактора, перед каждым входом в реактор продуктовый поток нагревают в печи. Дегидрирование пропана протекает под небольшим избыточным давлением при температуре 635–650°С в присутствии водорода.

В результате основной реакции происходит образование пропилена:



Параллельно с основной реакцией протекают побочные реакции с образованием пропадиена, метилацетилена, этилена, метана, тяжелых фракций:



Узел непрерывной регенерации катализатора обеспечивает непрерывную транспортировку катализатора по реакторам и его регенерацию (удаление кокса с поверхности). Поток катализатора из нижней части каждого из реакторов под действием собственного веса поступает в приемники катализатора, где охлаждается и очищается от углево-

дородов путем продувки отходящим водородным газом системы сепарации. Охлаждение катализатора необходимо для предотвращения повреждений в системе трубопроводов перемещения катализатора. В последнем накопителе катализатор продувают азотом от остаточного количества водорода и углеводородов для исключения их попадания в кислородосодержащую среду колонны регенерации.

В колонне регенерации катализатор выжигают от кокса с помощью потока смеси азота с кислородом. Также для предотвращения агломерации платины на поверхности катализатора в систему дозируют незначительное количество газообразного хлора.

На выходе из реакторов сырье охлаждают и направляют в компрессор продуктового потока. В компрессоре пропиленсодержащий поток сжимают и далее направляют в адсорбер на очистку от соединений хлора с помощью нерегенерируемого оксида алюминия. Приводом компрессора служит паровая турбина. Пар получают в трех паровых котлах (бойлерах) высокого давления за счет утилизации выделенных легких углеводородов и водорода.

Продуктовый поток направляют в узел осушки для удаления воды и сероводорода, который может вызвать отравление катализатора селективного гидрирования, а также ухудшить качество пропиленового продукта и топливного газа. После этого продуктовый поток направляют в систему сепарации.

Регенерацию осушителей обеспечивают подачей снизу вверх через адсорберы регенерирующего газа – смеси отходящего газа ректификационной секции дезтанизатора, водородного газа из системы сепарации и отходящего газа системы очистки водорода. Поток газа регенерации из адсорберов направляют в скруббер газов регенерации, где содержащийся в газовой смеси сероводород поглощается циркулирующим водным раствором щелочи. Очищенный углеводородный газ с верха колонны направляют в топливную сеть, отработанный раствор из куба колонны с максимальным конечным содержанием сульфидов натрия до 60 г/л направляют в емкость дегазации щелочи и далее в блок очистки. Технология очистки сульфидных стоков Shell-Paques представляет собой биологический процесс обезвреживания сульфидных стоков с применением живого биохимического катализатора – серобактерий, которые преобразуют серосодержащие соединения до конечных продуктов окисления – сульфатов, при этом отходящий очищенный поток после биореактора содержит менее 1 мг/л сульфидов.

Система сепарации предназначена для выделения из продуктового потока водорода, направляемого в систему очистки водорода, а также для получения смешанного потока сырьевого пропана с водородом.

На начальном этапе в системе сепарации продуктовый поток после охлаждения разделяют в сепараторе высокого давления на два потока: газовый (водородосодержащий поток) и жидкий (пропан-пропиленовый поток). Далее газовый поток направляют в сепаратор среднего давления, где разделяют на два потока (газовый и жидкий). На следующем этапе оставшийся газовый поток направляют через турбодетандеры в сепаратор низкого давления, где отделяются оставшиеся углеводороды С3. Жидкий пропан-пропиленовый поток направляют из всех сепараторов в испарительную емкость, где отделяются легкие углеводороды, которые возвращают в систему. Пропан-пропиленовый поток направляет в реактор селективного гидрирования.

Избыточный поток водородсодержащего газа из узла сепарации направляют в систему очистки водорода, где методом короткоцикловой адсорбции разделяют на водород (99,99%) и поток углеводородного газа. Основную часть водорода возвращают в реакторную секцию для восстановления и нагрева катализатора, часть потока водорода компримируют и направляют на производство полипропилена и в реактор селективного гидрирования. Углеводородный газ из системы очистки водорода направляют в топливную сеть.

Процесс селективного гидрирования Huels представляет собой высокоселективную технологию с неподвижным слоем катализатора, предназначенную для гидрирования ацетиленовых углеводородов и диолефинов водородом в моноолефины. Вследствие своей высокой селективности глубина превращения ацетиленов и диенов составляет до 100%, потери пропилена при насыщении являются минимальными.

Далее пропан-пропиленовый поток направляют в деэтанизатор.

На входе деэтанизатора пропан-пропиленовый поток смешивают с рецикловым потоком производства полипропилена. Кубовый продукт с низа отпарной колонны направляют на разделение в пропан-пропиленовую колонну, пары с верха колонны направляют в ректификационную секцию деэтанизатора. Кубовый продукт ректификационной секции деэтанизатора возвращают в качестве орошения в отпарную колонну деэтанизатора, пары с верха ректификационной секции направляют на регенерацию осушителей продуктового потока.

Пропан-пропиленовая колонна состоит из 180 ректификационных тарелок, такое количество обусловлено близкими температурами кипения пропана и пропилена. С куба колонны непреобразованный пропан возвращают в депропанизатор. С тарелок отбирают непрореагировавшие ацетиленовые углеводороды и диолефины, поток которых возвращают в реактор селективного гидрирования. Пары с верха пропан-пропиленовой колонны направляют на всас компрессора теплового насоса. После первой ступени компрессора теплового насоса пары пропилена направляют в ребойлеры пропан-пропиленовой колонны. В ребойлерах утилизируют тепло пропиленового газового потока, образованное в процессе сжатия на первой ступени компрессора, пары конденсируют и направляют на орошение пропан-пропиленовой колонны. Сжатый пропиленовый газ со второй ступени компрессора конденсируют и также возвращают на орошение пропан-пропиленовой колонны, балансовое количество направляют в буферные емкости промежуточного хранения пропилена и далее на производство полипропилена.

Основным продуктом производства является пропилен с концентрацией не менее 99,5% масс. Описание процесса дегидрирования пропана приведено в табл. 2.2.1, принципиальная схема представлена на рис. 2.2.1.

Таблица 2.2.1 – Описание технологического процесса дегидрирования пропана

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пропановая фракция	Удаление метанола	Обезметаноленный пропан **Метанол** потребителям		Промывочная колонна Метанольная колонна	
Обезметаноленный пропан	Осушка пропана	Осушенный пропан		Осушитель пропана	Абсорбер защитный
Осушенный пропан Рецикловый пропан со стадии газоразделения	Удаление тяжёлых углеводородов	**Тяжелые углеводороды** потребителям Пропан		Колонна	
Пропан. Очищенный продуктовый поток со стадии осушки продуктового потока и очистки регенерационного газа	Сепарация и очистка водорода	Пропан + водород на стадию дегидрирования. Пропан-пропиленовый продукт на стадию гидрирования		Адсорбер. Турбодетандер	
Пропан + водород. Отрегенерированный катализатор со стадии непрерывной регенерации. *Топливный газ*	Дегидрирование	Продуктовый поток на стадию компримирования. Закоксованный катализатор на стадию непрерывной регенерации		Реактор дегидрирования. Трубчатая печь. Бойлер пара высокого давления	
Закоксованный катализатор со стадии дегидрирования. Воздух	Непрерывная регенерация катализаторв	Отрегенерированный катализатор на стадию дегидрирования		Колонна регенерации	

Окончание таблицы 2.2.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Продуктовый поток со стадии дегидрирования	Компримирование продуктового потока	Компримированный продуктовый поток		Компрессор	
Компримированный продуктовый поток. Щелочь. Гидрокарбонат натрия. Адсорбенты. Биомасса	Осушка продуктового потока и очистка регенерационного газа	Очищенный продуктовый поток на стадию сепарации и очистки водорода	Очищенные стоки	Осушитель	Скруббер газа регенерации Адсорбер соединений хлора. Биореактор очистки сульфидно-щелочных стоков
Пропан-пропиленовый продукт со стадии сепарации и очистки водорода. Водород	Гидрирование	Пропан-пропиленовый продукт		Реактор селективного гидрирования	
Пропан-пропиленовый продукт. Рецикл пропилена от производства полипропилена	Газоразделение	**Пропилен** Рецикловый пропан на стадию удаления тяжелых углеводородов		Ректификационная колонна Отпарная колонна	

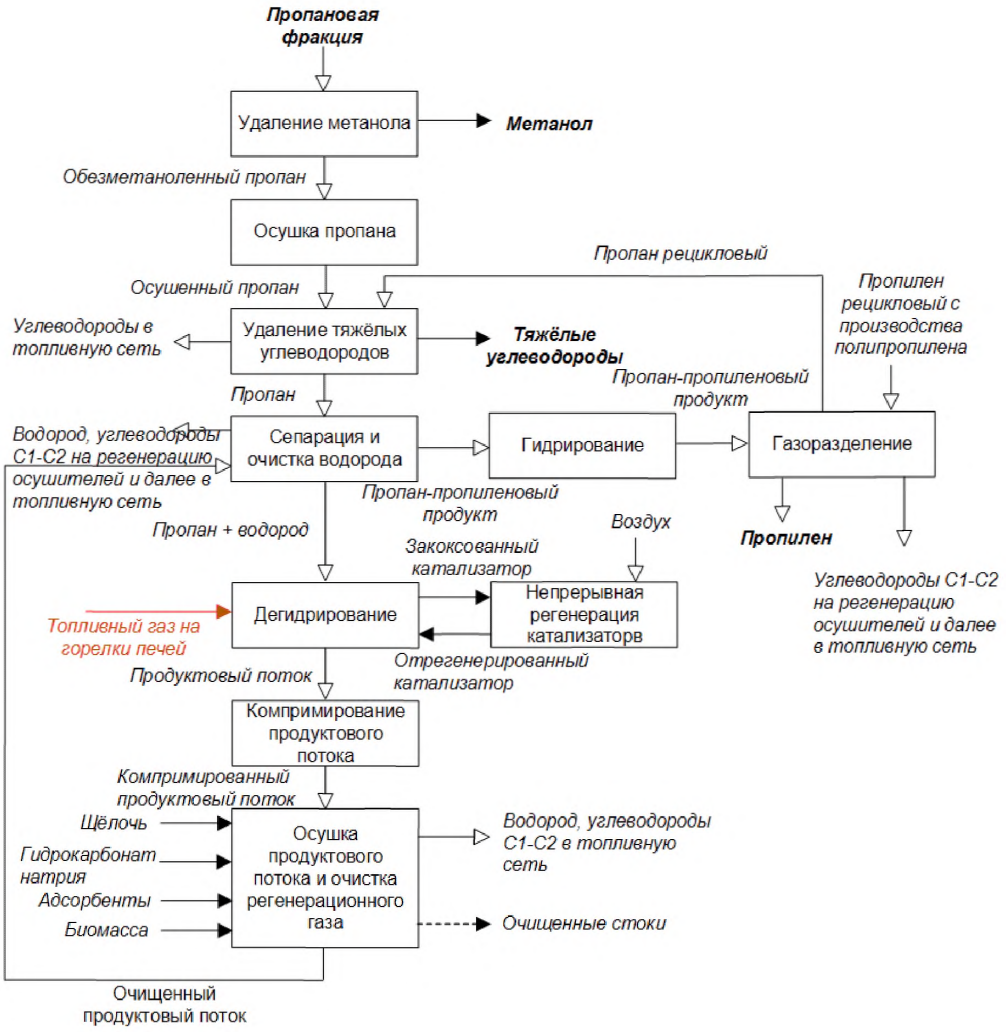


Рисунок 2.2.1 – Принципиальная схема процесса дегидрирования пропана

2.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве пропилена

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 2.2.2.

Таблица 2.2.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве пропилена дегидрированием пропана в расчете на тонну пропилена

Наименование	Единицы измерения	Процесс «Олефлекс»	
		Расход	
		минимальный	максимальный
Пропановая фракция	кг/т	1210	1330
Электроэнергия	кВт·ч/т	135	150
Топливо	т/т	0,171	0,189

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве пропилена, приведена в табл. 2.2.3–2.2.4 соответственно.

Таблица 2.2.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве пропилена дегидрированием пропана

Наименование загрязняющего вещества	Процесс «Олефлекс»					
	Работа печей на природном газе			Работа печей на этан-пропановой фракции		
	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т пропилена			Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т пропилена		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NOx)	–	9,20	–	–	18,98	–
Метан	–	0,059	–	–	0,089	–
Углерода оксид (CO)	–	1,48	–	–	2,21	–
Серы диоксид	–	0,0087	–	–	0,018	–
Углеводороды предельные C1-C-5 (исключая метан)	–	0,23	–	–	0,23	–
Пропилен	–	0,093	–	–	0,093	–
Этилен	–	0,00024	–	–	0,00024	–

Таблица 2.2.4 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве пропилена дегидрированием пропана

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Процесс «Олефлекс»		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т пропилена		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Метанол (метиловый спирт)	Направляются на очистку на общие очистные сооружения	–	0,050	–
Нефтепродукты		–	0,030	–
ХПК		–	0,68	–

Таблица 2.2.5 – Отходы производства пропилена дегидрированием пропана

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Процесс «Oleflex»		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т пропилена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Цеолит отработанный, загрязненный нефтью и нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов мнее 15%)	4	Осушка газов	Сжигание	–	2,92	–
Изделия керамические производственного назначения, утратившие потребительские свойства, малоопасные	4			–	0,38	–
Цеолит отработанный, при осушке воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами	5	Осушители сырьевого пропана, адсорбент соединений хлора, осушители продуктового потока		–	0,053	–
Катализатор на основе оксида алюминия, содержащий платину, отработанный	3		Вторичное использование	–	0,49	–
Пыль катализатора микросферического на основе оксида алюминия, содержащего редкоземельные металлы, отработанного	3		Вторичное использование	–	0,048	–

2.3. Производство изобутилена

Изобутилен (2-метилпропен, химическая формула C_4H_8, структурная формула ) производят в двух товарных формах: как компонент фракции С4 и как чистый продукт. Саму фракцию С4 получают путем ее выделения из газов пиролиза, каталитического крекинга дегидрированием изобутановой фракции или изомеризацией нормальных бутиленов. При этом содержание целевого продукта (изобутилена) во фракции составляет от 20 до 60% масс. в зависимости от исходного сырья. Для концентрирования изобутиленсодержащих фракций применяют экстрактивную ректификацию с ацетонитрилом с получением α-бутилен-изобутиленовой фракции. Концентрированный изобутилен получают также путем гидратации изобутилена с образованием триметилкарбинола и последующей его дегидратации в изобутилен.

Основная масса концентрированного изобутилена идет на получение бутилкаучука. Кроме бутилкаучука, на основе изобутилена также получают синтетические каучуки (изопреновый, полиизобутиленовый), пластмассы, топливо, метил-трет-бутиловый эфир, смазки, присадки к маслам, поверхностно-активные вещества, разнообразные добавки и другие продукты, которые используются практически во всех отраслях народного хозяйства.

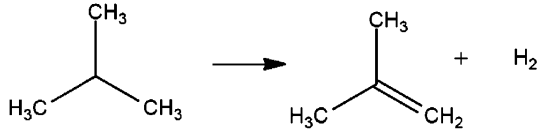
2.3.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

2.3.1.1. Каталитическое дегидрирование изобутана

Принципиальная технологическая схема процесса «Ярсинтез» представлена на рис. 2.3.1.

Дегидрирование изобутана осуществляют в кипящем слое алюмохромового катализатора, непрерывно циркулирующего в системе «реактор-регенератор».

Основная реакция дегидрирования изобутана в изобутилен:



Кроме того, при каталитическом дегидрировании изобутана протекают реакции крекинга с образованием легких углеводородов (C_3H_6, C_3H_8, C_2H_4, CH_4 и водорода), тяжелых углеводородов – С5 и выше, реакция изомеризации, а также образование кокса.

Сырьем является свежая и рецикловая изобутановая фракции.

Перегретые пары изобутана с температурой до 550°С подают в реактор под кипящий слой через распределительную решетку. Процесс дегидрирования проводят при температуре 530–600°С и давлении 0,04–0,065 МПа.

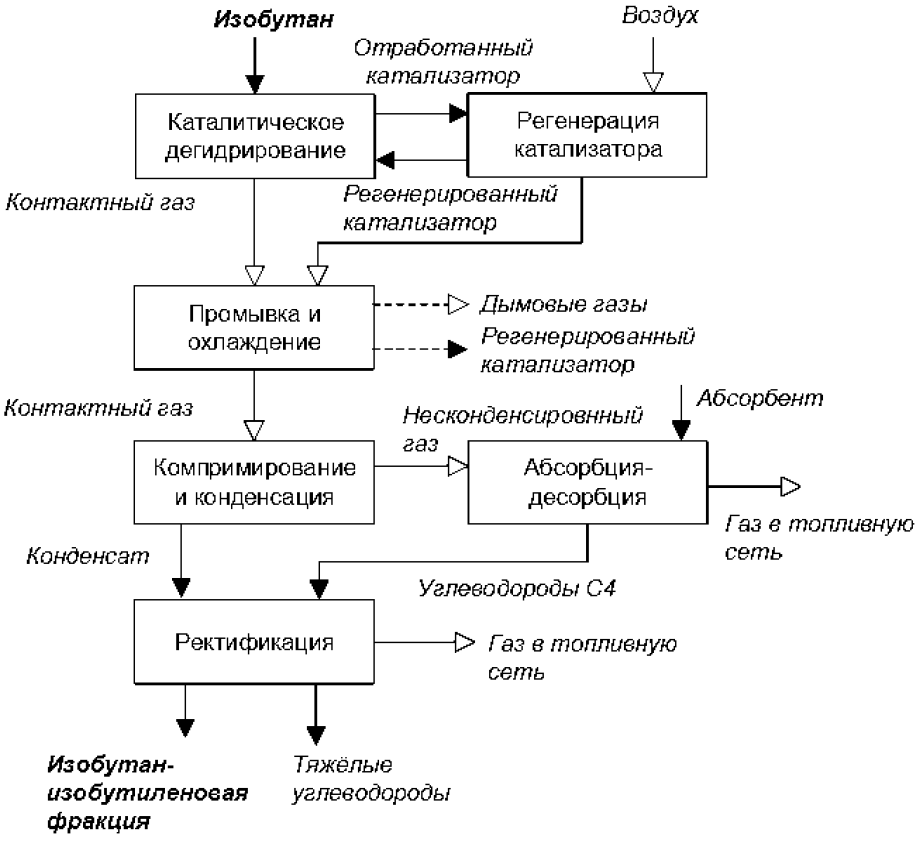


Рисунок 2.3.1 – Принципиальная схема процесса каталитического дегидрирования изобутана в изобутилен

Реактор и регенератор расположены на одном уровне.

Для прекращения реакции дегидрирования и снижения температуры контактного газа в реакторе над кипящим слоем установлены закалочные змеевики, в которых нагреваются пары изобутана.

Контактный газ из реактора направляют в два последовательно работающих котла-утилизатора, где он охлаждается до температуры 250°С. Из котла-утилизатора контактный газ направляют на дополнительную очистку от катализаторной пыли в выносной циклон, далее – в скруббер. Контактный газ охлаждают в скруббере и очищают от катализаторной пыли. Из скруббера контактный газ направляют на газоразделение.

Отработанный катализатор из реактора с температурой 540–550°С по линии перетока транспортируют в регенератор.

Регенерацию катализатора проводят в кипящем слое при температуре 650–655 °С и давлении 1,3 ата (верх регенератора).

Кипящий слой катализатора разделен на две зоны: нижнюю – зону окисления и верхнюю – зону горения и нагрева катализатора.

В процессе регенерации происходит выжигание кокса с поверхности катализатора и частичное окисление трехвалентного хрома, входящего в состав катализатора, до шестивалентного.

Транспорт катализатора из реактора в регенератор осуществляют сжатым технологическим воздухом и из регенератора в реактор – топливным газом, сырьем, азотом.

Дымовые газы из регенератора направляют в котлы-утилизаторы, где охлаждают до 250 °С и выбрасывают в атмосферу.

Контактный газ компримируют турбокомпрессором до 20 атм, конденсируют в конденсаторах до 15°С. Несконденсированный в теплообменнике газ направляют на извлечение углеводородов С4 в абсорбционную колонну. Контактный газ, проходя колонну снизу вверх, орошается абсорбентом. Абсорбент, стекая сверху вниз, насыщается компонентами С4. Абсорбцию проводят под давлением 19 ата и средней температуре 25°С.

Насыщенный абсорбент из куба колонны направляют на десорбцию под давлением 6,0 ата в десорбер. Десорбер предназначен для проведения процесса десорбции углеводородов С4 из насыщенного абсорбента. Пары углеводородов С4 с верха десорбера через конденсаторы подают на стабилизацию в колонну для отгонки из конденсата легколетучих углеводородов С2 и С3.

Кубовую жидкость колонны подают в колонну ректификации для отделения изобутан-изобутиленовой фракции от углеводородов С5 и выше.

Изобутан-изобутиленовую фракцию с верха колонны через систему конденсаторов откачивают на склад.

Отработанный абсорбент с куба колонны направляют на подпитку в систему абсорбции-десорбции, избыток – на склад.

Таблица 2.3.1 – Описание технологического процесса каталитического дегидрирования изобутана в изобутилен

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Изобутан. Регенерированный катализатор	Каталитическое дегидрирование	Контактный газ. Отработанный катализатор на стадию регенерации		Реактор Печь	
Отработанный катализатор со стадии дегидрирования Воздух	Регенерация катализатора	Регенерированный катализатор. Газы регенерации		Регенератор	
Контактный газ. Газы регенерации	Промывка и охлаждение контактного и дымового газов	Контактный газ	Дымовые газы. Катализаторная пыль	Котел-утилизатор. Скруббер. Циклон	Скруббер Электрофильтр
Контактный газ	Компримирование и конденсация контактного газа	Конденсат. Несконденсировнный газ		Турбокомпрессор	
Несконденсировнный газ. Абсорбент	Абсорбция-десорбция углеводородов С4	Углеводороды С4. Газ в топливную сеть		Абсорбер	
Конденсат. Углеводороды С4	Ректификация изобутан-изобутиленовой фракции	Газ в топливную сеть. **Изобутан-изобутиленовая фракция.** Тяжелые углеводороды		Ректификационная колонна	

2.3.1.2. Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен

Исходное сырье – бутиленовую фракцию – предварительно отделяют от тяжелых углеводородов в ректификационной колонне и испаряют в газовую фазу. Тяжелые углеводороды из куба колонны периодически по мере накопления направляют на склад. Подогретую бутиленовую фракцию в паровой фазе с узла испарения сырья и водяной пар направляют для нагрева в технологическую печь и затем подают в реактор со стационарным слоем алюмооксидного катализатора. Процесс изомеризации проводят при температуре в слое катализатора 520–560 °С, давлении над слоем катализатора не более 1,5 кг/см^2, объемной скорости подачи сырья 100–217 ч^1, объемное соотношение сырье:пар 1:(4–8) моль/моль.

После реактора контактный газ (изомеризат) предварительно охлаждают в котлах-утилизаторах с выработкой вторичного пара, затем охлаждают и отмывают в скрубберах и подают на компримирование. Образующийся при охлаждении и конденсации конденсат контактного газа отстаивают от углеводородов на узле отстоя. После узла компримирования в жидкой фазе изобутиленовую фракцию подают на узел выделения для отгонки от легких и тяжелых углеводородов и концентрирования методом ректификации.

Блок-схема процесса приведена на рис. 2.3.2.

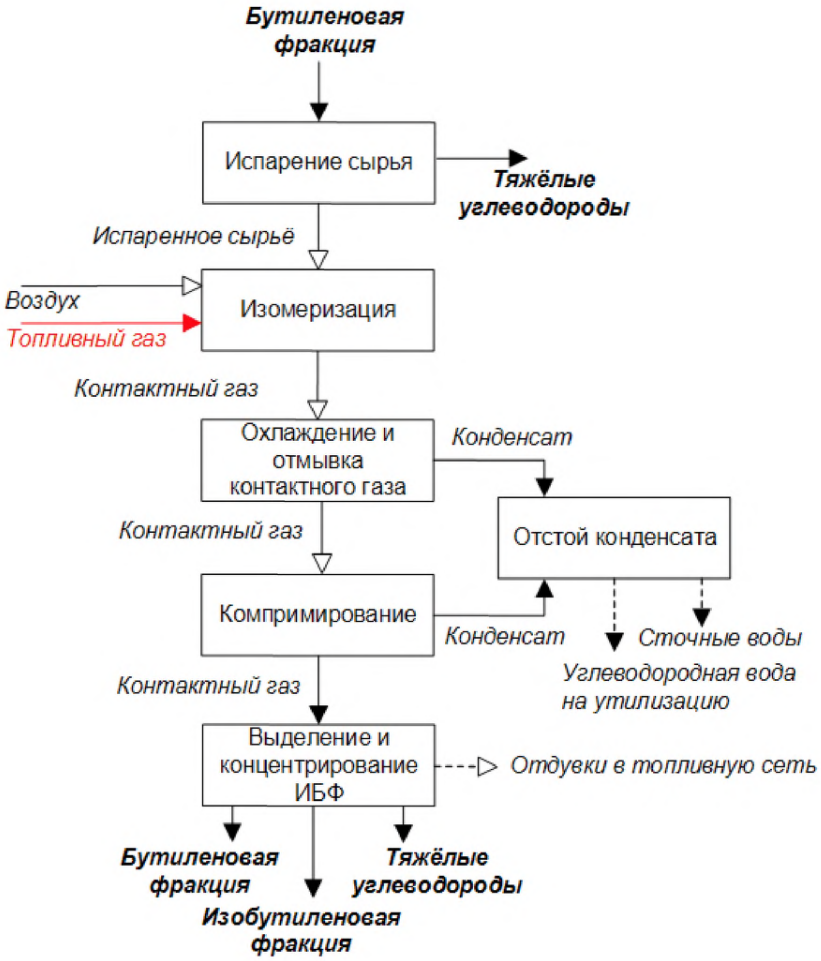


Рисунок 2.3.2 – Принципиальная схема процесса изомеризации нормальных бутиленов в изобутилен

Таблица 2.3.2 – Описание технологического процесса изомеризации нормальных бутиленов в изобутилен

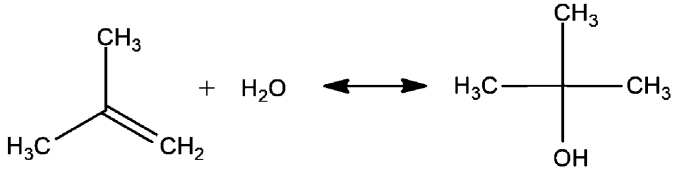
Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бутиленовая фракция	Испарение сырья	Испаренное сырье. **Тяжелые углеводороды** на склад		Ректификационная колонна	
Испаренное сырье. Воздух. Топливный газ	Изомеризация	Контактный газ		Печь. Реактор изомеризации	
Контактный газ	Охлаждение и отмывка контактного газа	Контактный газ. Конденсат на отстой		Котел-утилизатор. Скруббер	
Контактный газ	Компримирование контактного газа	Контактный газ. Конденсат на отстой		Турбокомпрессор	
Конденсат с узлов охлаждения, отмывки и компримирования	Отстой конденсата контактного газа		Сточные воды Углеводородная вода на утилизацию		
Контактный газ	Выделение и концентрирование ИБФ	**Бутиленовая фракция** на склад. **Изобутиленовая фракция** на склад. **Тяжелые углеводороды** на склад. Отдувки в топливную сеть	Отдувки в топливную сеть	Ректификационная колонна	

2.3.1.3. Концентрирование изобутилена из ИИФ/БИФ фракций

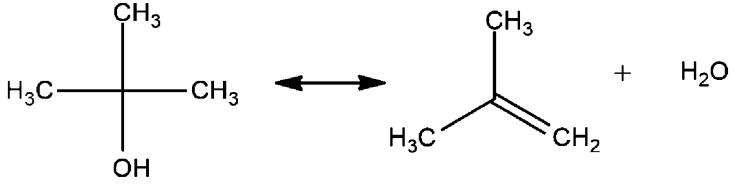
Непредельные углеводороды фракции С4 имеют очень близкие температуры кипения, что исключает возможность их разделения путем использования классической ректификации. Поэтому для выделения изобутилена в промышленности применяют методы экстрактивной ректификации либо концентрирования с образованием триметилкарбинола и последующим его разложением.

Технологическая схема процесса включает две основных стадии:

гидратацию изобутилена с образованием триметилкарбинола



и дегидратацию ТМК в изобутилен



Гидратацию изобутилена проводят в одном или одновременно в двух, последовательно или параллельно работающих, вертикальных цилиндрических гидрататорах в экстракционно-реакционном противоточном режиме при температуре 80–95°С и давлении 17,5–20,0 кгс/см^2.

Процесс может включать стадию отмывки сырья в отмывной колонне, после которой сырьё подают на стадию синтеза и выделения ТМК, а промывную воду направляют в канализацию.

Исходное сырье подают в нижнюю часть одного из гидрататоров через распределительное устройство, где на сульфокатионном катализаторе образуется ТМК. Воду на гиратацию подают в верхнюю часть второго гидрататора, с верха которого выходит изобутановая фракция с небольшим содержанием изобутилена, которую охлаждают в теплообменнике, собирают в емкости и направляют в ректификационную колонну (давление 3,5–5,5 кгс/см^2, температура 65–115°С) для удаления тяжелых примесей (ТМК и димеров изобутилена). Димеры изобутилена из куба ректификационной колонны и водный слой из узла газоразделения направляют в нижнюю часть отмывной колонны, в слой насадки, для отмывки их от ТМК, а изобутан-возврат с верха ректификационной колонны отводят на склад.

Водный раствор ТМК из куба ректификационной колонны (давление 2,5–4,0 кгс/см^2) далее направляют в колонну на отпарку ТМК от воды или на термическое

обезвреживание. Отмытые от ТМК димеры собирают в верхней части отмывной колонны, откуда направляют в отстойник (для приема фракции, димеров) и далее на склад. Газообразные углеводороды из отстойника направляют на факел.

Образующийся в гидрататоре ТМК из куба гидрататора в виде слабого водного раствора направляют в отпарную колонну (давление куба 0,1–0,66 кгс/см^2, температура куба 100–114°С) для концентрирования. Из дистиллята отпарной колонны концентрированного раствора ТМК легкие углеводороды удаляют в колонне отгонки (температура куба 80–95°С). С верха колонны отгонки пары азеотропа ТМК и фракции С4 конденсируются, сконденсировавшиеся ТМК и углеводороды С4 подают в колонну отгонки в виде флегмы, а газообразные углеводороды выводят на факел. Кубовый продукт колонны отгонки подают на дегидратацию ТМК. В дегидрататорах (давление не более 0,6 кгс/см^2 и температура 75–95°С) ТМК разлагается на изобутилен и воду. Воду из куба дегидрататоров подают в колонну отпарки. Изобутилен с верха дегидрататора направляют в парциальный конденсатор, где конденсируются тяжелые компоненты (ТМК, вода и др.), и далее собирают в отстойнике, где изобутилен отделяют от конденсата, который собирают в емкости и подают на верх слоя катализатора вместе с питанием в дегидрататор.

Газообразный изобутилен отмывают от ТМК в колонне отмывки (температура куба не более 45 °С), далее направляют в газосепаратор для отделения капель жидкости и направляют на компрессор для компримирования. Водный слой из газосепаратора и буферной емкости на всасе компрессора периодически через гидрозатвор сбрасывают в ХЗК.

Скомпримированный изобутилен подают в колонну (давление верха 3,5–5,0 кгс/см^2, температура куба не более 60°С) для ректификации изобутилена от димеров и ТМК.

Изобутилен-ректификат направляют в колонну для осушки. Осушенный товарный изобутилен отводят потребителю или на склад.

Для очистки циркулирующей фузельной воды от ионов серной кислоты предусмотрены фильтры-отделители, заполненные ионообменной смолой.

После загрузки фильтров-отделителей ионообменной смолой проводят взрыхление, отмывку, активацию паровым конденсатом, а регенерацию – натриевой щелочью. После проведенных операций промывные воды, раствор щелочи направляют в емкость для приема вод взрыхления, регенерации и промывки ионообменных смол из фильтров-отделителей и хим. загрязненных вод, а избыток промывных вод после удовлетворительного анализа сбрасывают в ХЗК. Если на стадии отмывки используется циркуляционная вода, то её повторно направляют в процесс. Описание процесса и принципиальная схема даны в табл. 2.3.3 и на рис. 2.3.3.

Таблица 2.3.3 – Описание технологического процесса концентрирования изобутилена из ИИФ или БИФ фракции через триметилкарбинол

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
ИИФ/БИФ	Отмывка сырья	ИИФ/БИФ	Промывная вода в канализацию	Отмывная колонна	Отпарная колонна
ИИФ/БИФ	Синтез и выделение ТМК	ТМК	Отдувка на факел	Гидратор. Ректификационная колонна. Отпарная колонна	
ТМК	Дегидратация ТМК в изобутилен и компримирование	Изобутилен + ТМК	Водный слой в канализацию или на термическое обезвреживание	Дегидратор. Компрессор	
Изобутилен + ТМК	Отмывка, очистка и азеотропная осушка	**Изобутилен**	Промывная вода в канализацию или циркуляционная вода повторно в процесс	Колонна отмывки. Газосепаратор. Ректификационная колонна. Колонна осушки	Фильтр-отделитель

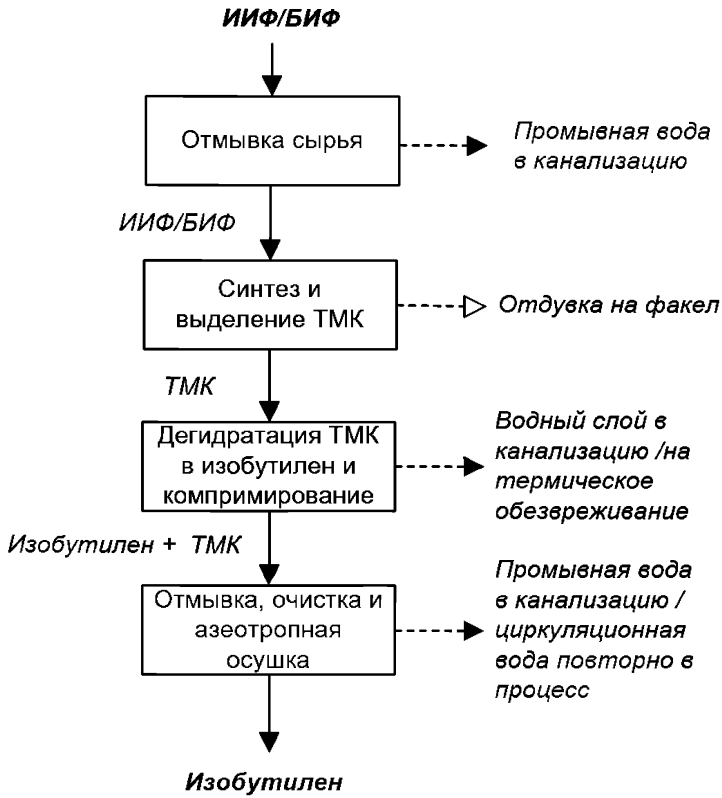


Рисунок 2.3.3 – Принципиальная схема процесса концентрирования изобутилена из ИИФ или БИФ фракции через триметилкарбинол

2.3.1.4. Процесс экстрактивной ректификации изобутиленсодержащих фракций с ацетонитрилом с получением α-бутилен-изобутиленовой фракции

Бутилен-изобутиленовые фракции со склада подают на узел предварительной ректификации для отделения бутан-бутиленовой фракции, которую отводят кубом колонны на склад.

Технологический режим работы колонны предварительной ректификации: давление верха не более 5,5 кгс/см^2; флегмовое число не более 7,0.

С верха колонны предварительной ректификации в газовой фазе бутилен-изобутиленовую фракцию подают на 1 блок экстрактивной ректификации с ацетонитрилом для разделения на бутан-изобутановую и а-бутилен-изобутиленовую фракции. Бутан-изобутановую фракцию подают на узел отмывки для отмывки от ацетонитрила и отводят на склад.

Технологический режим 1 блока экстрактивной ректификации: давление верха не более 4,5 кгс/см^2; соотношение ацетонитрил:сырье 6+10:1; флегмовое число не более 4,5.

Изобутан-изобутиленовую фракцию со склада подают на 2 блок экстрактивной ректификации с ацетонитрилом для разделения на изобутановую и изобутиленовую фракции. Изобутановую фракцию подают на узел отмывки для отмывки от ацетонитрила и отводят на склад.

Технологический режим 2 блока экстрактивной ректификации: давление верха не более 4,5 кгс/см^2 , соотношение ацетонитрил:сырье (6–10):1; флегмовое число не более 4,5.

α-бутилен-изобутиленовую и изобутиленовую фракцию с обоих блоков экстракции совместно отмывают на узле отмывки и подают на установку выделения изобутилена.

Циркулирующий по контурам экстракции ацетонитрил в определенном количестве, а также промывную воду с узлов отмывки подают на узел рекуперации, регенерации и концентрирования ацетонитрила для вывода солей. Концентрированный ацетонитрил возвращают на блоки экстракции, а фузельную воду в определенном количестве выводят в качестве сточных вод. Описание технологического процесса приведено в таблице 2.3.4.

Таблица 2.3.4 – Описание технологического процесса разделения бутилен-изобутиленовых фракций методом экстрактивной ректификации с ацетонитрилом

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бутилен-изобутиленовые фракции	Предварительная ректификация	Бутилен-изобутиленовая фракция. **Бутан-бутиленовая фракция** на склад		Ректификационная колонна	

Продолжение таблицы 2.3.4

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бутилен-изобутиленовая фракция. Ацетонитрил со стадии рекуперации и регенерации экстрагента	Экстрактивная ректификация	α-бутилен-изобутиленовая фракция на стадию отмывки. Бутан-изобутановая фракция на стадию отмывки. Ацетонитрил на стадию рекуперации и регенерации экстрагента		Колонна экстрактивной ректификации	
Ацетонитрил со стадий экстрактивной ректификации. Промывная вода со стадии отмывки α-бутилен-изобутиленовой фракции	Рекуперация и регенереация экстрагента	Ацетонитрил на стадии экстрактивной ректификации	Сточные воды		
Изобутан-изобутиленовая фракция. Ацетонитрил со стадии рекуперации и и регенерации экстрагента	Экстрактивная ректификация	Ацетонитрил на стадию рекуперации и регенерации экстрагента. Изобутиленовая фракция на стадию отмывки. Изобутановая фракция на стадию отмывки		Колонна экстрактивной ректификации	

Окончание таблицы 2.3.4

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Изобутановая фракция со стади экстрактивной ректификации. Фузельная вода	Отмывка изобутановой фракции	**Изобутановая фракция** на склад. Промывная вода на стадию рекуперации и регенерации ацетонитрила			
Бутан-изобутановая фракция со стадии экстрактивной ректификации. Фузельная вода	Отмывка бутан-изобутановой фракции	**Бутан-изобутановая фракция** на склад. Промывная вода на стадию рекуперации и регенерации ацетонитрила			
α-бутилен-изобутиленовая фракция со стадии экстрактивной ректификации. Изобутиленовая фракция со стадии экстрактивной ректификации	Отмывка α-бутилен-изобутиленовой фракции	α-бутилен-изобутиленовая фракция на выделение изобутана. Промывная вода на стадию рекуперации и регенерации ацетонитрила			

Блок-схема процесса приведена на рис. 2.3.4.

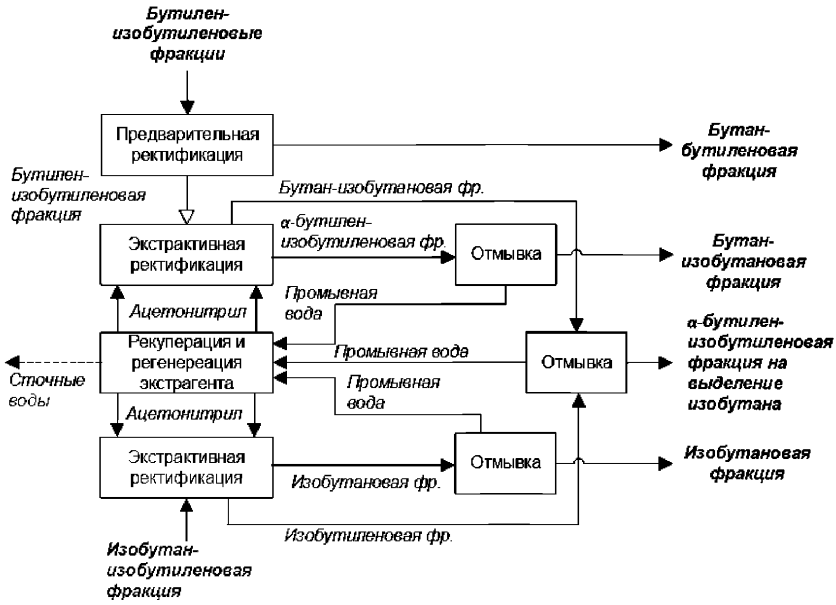


Рисунок 2.3.4 – Принципиальная схема процесса разделения бутилен-изобутиленовых фракций методом экстрактивной ректификации с ацетонитрилом

2.3.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве изобутилена

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 2.3.1, 2.3.5.

Таблица 2.3.5 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве изобутилена

Наименование	Единицы измерения	Каталитическое дегидрирование изобутана		Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен	
		Расход			
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Изобутан	кг/т	1066	1244	–	–
Бутиленовая фракция	кг/т	–	–	–	1293
Электроэнергия	кВт·ч/т	146	540	–	265
Теплоэнергия	Гкал/т	0,40	1,17	–	1,68
Топливо	т.у.т./т	0,21	0,31	–	0,23

В табл. 2.3.6, 2.3.7, 2.3.8, 2.3.10, 2.3.11, 2.3.12 представлена информация по выбросам, сбросам, отходам предприятий – производителей изобутилена.

Таблица 2.3.6 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве изобутилена

Наименование загрязняющего вещества	Каталитическое дегидрирование изобутана						Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен		
	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т изобутилена при работе установки на природном газе			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т изобутилена при работе установки на этан-пропановой фракции			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т изобутилена		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	0,12	0,79	0,45	–	0,97	–	–	0,21	–
Метан	0,17	1,97	1,03	–	0,17	–	–	0,036	–
Серы диоксид	–	0,041	–	–	0,076	–	–	0,0027	–
Углерода оксид (CO)	0,45	1,36	0,91	–	0,95	–	–	0,18	–
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	0,56	1,40	0,94	–	0,78	–	–	0,06	–
Бутилен	–	0,013	–	–	0,014	–	–	0,20	–
Изобутилен	0,13	0,53	0,31	–	0,14	–	–	0,031	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.									

Таблица 2.3.7 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве изобутилена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Каталитическое дегидрирование изобутана			Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т изобутилена					
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Направляется в централизованную систему водоотведения и далее на нейтрализацию и очистку промышленных сточных вод	–	0,12	–	0,0022	0,068	0,070
ХПК		2,9	6,9	4,9	0,078	1,36	0,71
pH, ед.		6,5	8,5	–	6,5	9,0	–

Таблица 2.3.8 – Отходы производства изобутилена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Каталитическое дегидрирование изобутана			Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изобутилена					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы мокрой очистки газов дегидрирования изобутана в производстве изобутилена, содержащие катализатор алюмохромовый	4	Удаление катализаторного шлама при дегидрировании изопентана, изобутана в «кипящем» слое катализаторов	Размещение на полигоне промышленных отходов	2,32	28,89	12,01	–	–	–
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием хрома менее 27,0% отработанный	3	Замена катализатора при дегидрировании изобутана	Размещение на полигоне или передача сторонней организации	0,30	23,17	8,04	–	–	–
Отходы алюмохромового катализатора при мокрой очистке газов дегидрирования углеводородного сырья для получения мономеров в производстве каучуков синтетических	4	Мокрая очистка контактного газа и газов регенерации от пыли катализатора		18,11	20,32	19,21	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Каталитическое дегидрирование изобутана			Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изобутилена					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Термополимер в процессе изомеризации н-бутиленов	3	Реактор изомеризации	Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	–	–	–	0,048	–
Отработанный алюмооксидный катализатор	3	Реактор изомеризации	Захоронение на полигоне промышленных отходов		–	–	–	0,15	–
Керамические изделия прочие, утратившие потребительские свойства незагрязненные	5	Реактор изомеризации		–	–	–	–	0,053	–
Отходы минеральных масел индустриальных	3	Замена отработанных индустриальных масел в станках и механизмах		0,016	0,053	0,034	–	0,0018	–
Отходы минеральных масел трансформаторных, не содержащих галогены	3	Замена отработанных масел трасформаторном оборудовании		0,0092	0,025	0,017	–	0,0044	–

Окончание таблицы 2.3.8

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Каталитическое дегидрирование изобутана			Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изобутилена					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы минеральных масел компрессорных	3			–	0,0098	–	–	0,024	–
Отходы минеральных масел турбинных	3	Замена отработанных масел		0,0098	0,17	0,11	–	0,014	–
Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти инефтепродуктов	3			–	1,63	–	–	–	–

Таблица 2.3.9 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при концентрировании изобутилена

Наименование	Единицы измерения	Концентрирование изобутилена через триметилкарбинол		Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом	
		Расход на тонну изобутилена		Расход на тонну α-бутилен-изобутиленовой фракции	
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Сырье (в пересчете на изобутилен)	кг/т	–	1133	–	–
Сырье (бутилен-изобутиленовые, изобутан-изобутиленовые, бутан-бутиленовые фракции (в пересчете на изобутилен)	кг/т	–	1022	–	1018
Электроэнергия	кВт·ч/т	90	188	–	34
Теплоэнергия	Гкал/т	1,93	3,10	–	0,92

Таблица 2.3.10 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при концентрировании изобутилена

Наименование загрязняющего вещества	Концентрирование изобутилена через триметилкарбинол			Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом		
	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т изобутилена			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	0,0051	1,43	0,48	–	0,46	–
Бутилен	0,0015	0,15	0,07	–	0,49	–
Изобутилен (Изобутен)	0,68	2,19	1,52	–	0,084	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.						

Таблица 2.3.11 – Сбросы загрязняющих веществ при концентрировании изобутилена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Концентрирование изобутилена через триметилкарбинол			Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т изобутилена			Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Сточные воды направляются на нейтрализацию и очистку	–	0,13	–	–	–	–
ХПК		–	14	–	–	0,053	–
pH, ед.		5	9	–	–	–	–
Ацетонитрил		–	–	–	–	0,0075	–

Таблица 2.3.12 – Отходы, образующиеся при концентрировании изобутилена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Концентрирование изобутилена			Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изобутилена			Масса образующихся отходов производства, кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия с соединением хрома менее 27% отработанный	3			–	1,37	–	–	–	–
Катализатор – сульфокатионит на основе полистирола отработанный	4	Безводная гидратация изобутилена		0,23	1,72	0,98	–	–	–
Катализатор на основе полимера стирол-дивинилбензола отработанный	3	Водная гидратация изобутилена, дегидратация триметилкарбинола	захоронение	–	0,94	–	–	–	–

Окончание таблицы 2.3.12

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Концентрирование изобутилена			Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изобутилена			Масса образующихся отходов производства, кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Ионообменные смолы отработанные при водоподготовке	5	Гидратация изобутилена	передача сторонним организациям	–	0,085	–	–	–	–
Отходы керамики и фарфора при демонтаже техники и оборудования, не подлежащих восстановлению	4	Безводная гидратация изобутилена	захоронение	–	0,036	–	–	–	–

Продолжение таблицы 2.3.12

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Концентрирование изобутилена			Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изобутилена			Масса образующихся отходов производства, кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы минеральных масел индустриальных	3	Замена отработанных индустриальных масел в насосах, станках и механизмах	Утилизация, вторичное использование	0,0099	0,017	0,013	–	0,0034	–
Отходы минеральных масел трансмиссионных	3	Насосы	Утилизация, вторичное использование	–	0,0031	–	–	0,0034	–

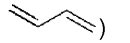
Продолжение таблицы 2.3.12

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Концентрирование изобутилена			Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изобутилена			Масса образующихся отходов производства, кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы зачистки оборудования хранения сырья и промежуточных продуктов при производстве каучуков синтетических	4	Зачистка и промывка оборудования для хранения промежуточных продуктов		–	0,012	–	–	–	–
Отходы минеральных масел компрессорных	3		Вторичное использование	0,022	0,050	0,036	–	–	–
Отходы минеральных масел трансформаторных, не содержащих галогены	3		Вторичное использование	–	0,0016	–	–	–	–

Окончание таблицы 2.3.12

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Концентрирование изобутилена			Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изобутилена			Масса образующихся отходов производства, кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы минеральных масел турбинных	3	Замена отработанных масел	Вторичное использование	0,0075	0,037	0,0044	–	–	–
Шлам очистки трубопроводов и емкостей от нефти и нефтепродуктов	3			–	0,016	–	–	–	–

2.4. Производство бутадиена-1,3

Бутадиен-1,3 (дивинил, химическая формула C_4H_6, структурная формула ) выпускается промышленностью в виде бесцветной или желтоватой жидкости. Бутадиен-1,3 является одним из основных мономеров для получения синтетических каучуков, сополимеров акрилонитрил-бутадиен-стирола, а также используется в качестве сырья производства адипонитрила (полупродукта в производстве синтетических волокон), сульфолана, хлоропрена, 1,4-гексадиена.

В России производится около 410 тыс. т бутадиена в год.

На российских предприятиях бутадиен-1,3 получают из фракции С4 пиролиза методом экстрактивной ректификации с ацетонитрилом (или с ДМФА) или дегидрированием н-бутана или н-бутана под вакуумом.

2.4.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

2.4.1.1. Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом

Разделение компонентов фракции С4 ректификацией затруднено вследствие невысокой разности температур кипения компонентов. В связи с этим для их разделения применяют метод экстрактивной ректификации. В качестве экстрагентов могут использоваться полярные вещества, такие как бутиролактон, нитрилы (ацетонитрил, пропионитрил, метоксипропионитрил), N-алкилзамещенные амиды алифатических карбоновых кислот (диметилформамид, диэтилформамид, диметилацетамид, диэтилацетамид, N-метилформилморфолин, N-алкилзамещенные амиды циклических карбоновых кислот, в частности N-метилпирролидон. Используют также смеси этих растворителей или их смеси с сорастворителями, например, водой или трет-бутиловыми эфирами.

На российских предприятиях в качестве экстрагентов используют ацетонитрил и диметилформамид. Принципиальная схема этого производства приведена на рис. 2.4.1.

Бутилен-бутадиеновую фракцию (ББФ) подают в колонну для предварительной ректификации от тяжелых углеводородов при температуре куба 40–80°С и давлении верха 2,5–5,5 кгс/см². Разделение ББФ на бутадиен и бутилен-изобутиленовую фракции (БИФ) проводят методом экстрактивной ректификации в колоннах. В качестве экстрагента применяют технический ацетонитрил.

Ацетонитрил с температурой 50–80°С подают в колонну в массовом соотношении (11,5÷15):1 к содержанию бутадиена в ББФ. После разделения бутадиеновую фракцию направляют на очистку от ацетиленовых углеводородов, отмывку от карбонильных соединений, очистку от метилацетилена и тяжелых углеводородов.

Очистку бутадиеновой фракции от ацетиленовых углеводородов производят в колоннах методом экстрактивной ректификации с ацетонитрилом. Ацетонитрил с температурой 40–65°С подают в колонну в массовом соотношении (2,0÷4,0):1 к бутадиену. Ацетиленовые углеводороды из сепаратора после отделения от ацетонитрила направляют на печи сжигания.

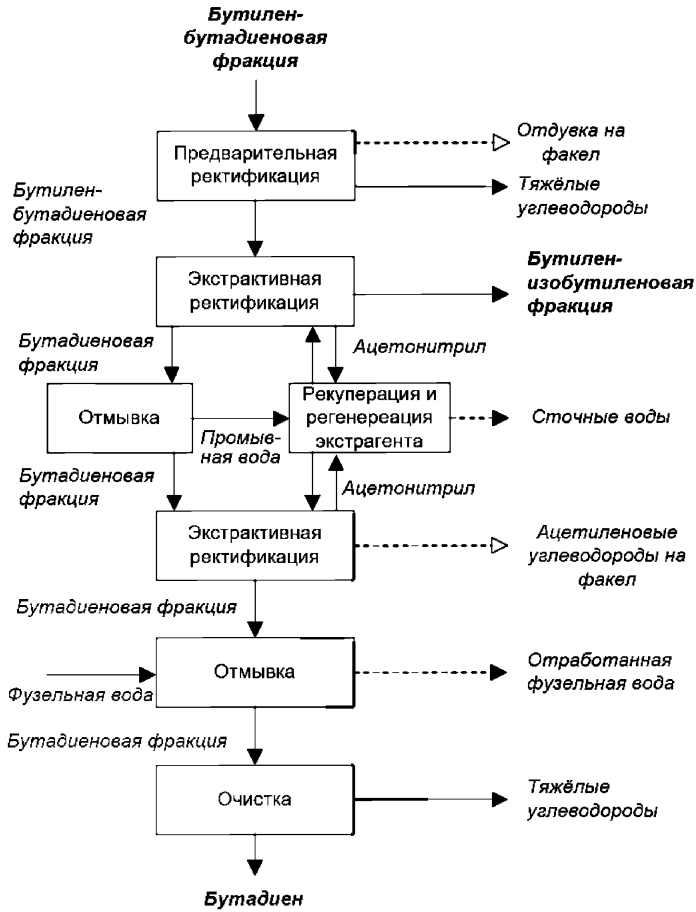


Рисунок 2.4.1 – Принципиальная схема процесса экстрактивной ректификации бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом

Отмывку бутадиеновой фракции от карбонильных соединений и ацетонитрила производит в колонне фузельной водой с температурой 30–50°С, соотношение фузельная вода/бутадиен выдерживают в пределах (1,0÷3,0):1. Отработанную фузельную воду сбрасывают через сборник в ХЗК.

Очистку бутадиеновой фракции от метилацетилена производят ректификацией в колоннах при температуре верха колонны 30–50°С и давлении 2,0–4,4 кгс/см².

Очистку бутадиена от тяжелых углеводородов проводят в ректификационных колоннах при температуре куба не более 75°С и давлении верха 2,0–4,4 кгс/см².

Полученный бутадиен отправляют на склад (потребителю).

Описание технологического процесса приведено в табл. 2.4.1.

Таблица 2.4.1 – Описание технологического процесса экстрактивной ректификации бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное Технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бутилен-бутадиеновая фракция	Предварительная ректификация	Бутилен-бутадиеновая фракция. Тяжелые углеводороды	Отдувка на факел	Ректификационная колонна	
Бутилен-бутадиеновая фракция	Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом	Бутадиеновая фракция. **Бутилен-изобутиленовая фракция.** Ацетонитрил на стадию рекуперации и регенереации		Колонна экстрактивной ректификации	
Ацетонитрил со стадий экстрактивной ректификации. Промывная вода со стадии отмывки бутилен-изобутиленовой фракции	Рекуперация и регенереация экстрагента	Ацетонитрил на стадии экстрактивной ректификации	Сточные воды		
Бутадиеновая фракция	Отмывка	Бутадиеновая фракция Промывная вода на стадию рекуперации и регенерации экстрагента			

Окончание таблицы 2.4.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное Технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бутадиеновая фракция	Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом	Бутадиеновая фракция. Ацетонитрил на стадию рекуперации и регенереации	Ацетиленовые углеводороды на факел	Колонна экстрактивной ректификации	
Бутадиеновая фракция. Фузельная вода	Отмывка дивинила-сырца	Бутадиеновая фракция	Отработанная фузельная вода	Ректификационная колонна	
Бутадиеновая фракция	Очистка дивинила. Тяжёлые углеводороды	**Бутадиен** на склад		Ректификационная колонна	

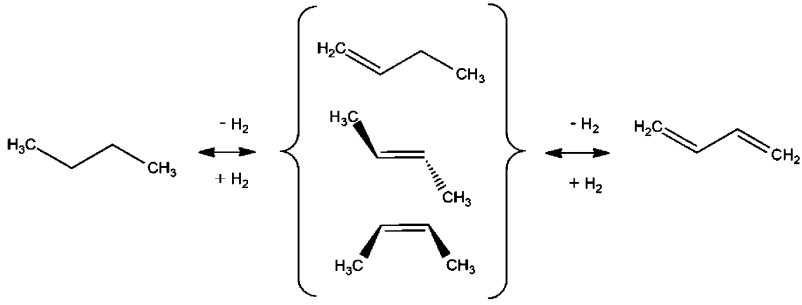
Улучшение технико-экономических показателей процесса экстрактивной ректификации бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом (сокращение потребления природного газа на производство горячей воды и улучшение качества получаемого бутадиена, снижение удельных расходных норм сырья) может быть достигнуто при выполнении следующих мероприятий: техническое перевооружение колонн, внедрение схемы вывода несконденсированных углеводородов.

2.4.1.2. Технологии получения бутадиена дегидрированием н-бутана или бутан-изобутана под вакуумом

Сырье – свежую бутановую фракцию и рецикловую бутан-бутиленовую фракцию – смешивают и подают на нагрев. Нагретое до температуры 620°С сырье подают на дегидрирование в реакторы.

В случае совместного дегидрирования бутан-изобутан содержащих фракций кроме бутадиена получается бутан–изобутиленовая фракция (БИФ) из которой в дальнейшем выделяют изобутилен.

Дегидрирование осуществляют в одну стадию по схеме:



Процесс дегидрирования и осуществляют на стационарном слое алюмохромового катализатора, смешанного с теплоносителем. Процесс дегидрирования происходит при температурах над слоем катализатора не более 650°С и по нижнему слою катализатора не более 625°С и при давлении 0,14 ÷ 0,24 кгс/см^2 абс. Узел дегидрирования включает в себя восемь реакторов, работающих циклически. Постоянно в режиме дегидрирования находятся 3 реактора, 3 реактора – в режиме регенерации катализатора, 2 реактора – в промежуточных стадиях: продувка паром, вакуумирование или подача восстановительного газа. Переключение реакторов в разные стадии технологического процесса осуществляют с помощью быстродействующих гидроприводных задвижек.

Контактный газ из реакторов подают в колонны для охлаждения и закалки закалочным маслом до температуры 50°С.

Регенерацию катализатора осуществляю воздухом, предварительно нагретым до температуры 670°С в печи. Регенерационный воздух из реакторов охлаждают в котле-утилизаторе и сбрасывают через дымовую трубу в атмосферу.

После регенерации реакторы вакуумируют эжекторами. Газы эвакуации после эжектора подают на сжигание в печь дожига.

После колонн охлаждения контактный газ сжимают до давления 12 кгс/см^2 абс с помощью четырехступенчатого турбокомпрессора. Привод компрессора осуществляют от паровой турбины, которая приводится в работу паром высокого давления. Отделение газа от жидкости осуществляют в межступенчатых сепараторах.

Скомпримированный контактный газ после компрессора направляют в отделение газоразделения.

Целевую фракцию выделяют абсорбцией абсорбционным маслом с последующей десорбцией поглощенных углеводородов и ректификацией углеводородной фракции.

Компримированный контактный газ направляют в куб под нижнюю тарелку абсорбера, который сверху орошается абсорбционным маслом.

Абсорбер представляет собой аппарат колонного типа с клапанными тарелками, предназначенный для поглощения углеводородов С4+ абсорбционным маслом из контактного газа. Абгазы с верха абсорбера отводят в топливную сеть, насыщенный абсорбент из куба абсорбера направляют на десорбцию.

Десорбер (отпарная колонна) представляет собой аппарат колонного типа с кла-

панными тарелками, предназначенный для отпарки поглощенных абсорбционным маслом углеводородов С4. Насыщенное углеводородами абсорбционное масло подают в верх десорбера, где оно стекает по тарелкам в куб отпарной колонны уже освобожденным от углеводородов за счет процесса ректификации. Пары углеводородов с верха десорбера направляют на ректификацию в депропанизатор.

Депропанизатор представляет собой аппарат колонного типа с клапанными тарелками, предназначенный для отпарки из бутан-бутилен-бутадиеновой фракции легких газов. Колонну обогревают с помощью параллельно работающих кипятильников. Кубовый продукт депропанизатора – бутан-бутилен-бутадиеновую фракцию (ББББФ) – откачивают на склад. При совместном дегидрировании бутановых и изобутановых фракций кубовым продуктом депропанизатора является бутан-изобутан-дивинильная фракция (БИДФ). Пары легких углеводородов, отходящие с верха колонны, направляют в реабсорбер.

Колонна повторной абсорбции (реабсорбер) представляет собой аппарат колонного типа с клапанными тарелками и одной глухой тарелкой. Колонна предназначена для абсорбции углеводородов С4 абсорбционным маслом из выделенных легких газов депропанизатора. Насыщенное углеводородами С4 абсорбционное масло из куба колонны направляют на питание отпарной колонны, а абгазы с верха колонны подают в топливную сеть.

В процессе работы абсорбционное масло, циркулирующее в системе, загрязняется, смешивается с охлаждающим маслом и частично теряет свои свойства. Для его очистки от охлаждающего масла предусмотрена колонна регенерации абсорбционного масла, работающая в режиме перегонки с водяным паром. Пар низкого давления для разделения абсорбционного масла и охлаждающего масла подают в куб колонны.

Колонна регенерации абсорбционного масла представляет собой аппарат колонного типа с клапанными тарелками.

С куба колонны выводят отработанное абсорбционное масло. Стабилизированный (регенерированный) абсорбент отводят боковым отбором с глухой тарелки колонны. Часть регенерированного масла возвращают в колонну в виде флегмы, а балансовое количество направляют в систему циркуляции абсорбционного масла. С верха колонны выходят пары «легкой» части абсорбционного масла и углеводороды С4, часть которых возвращают в качестве флегмы, а балансовое количество направляют в колонну дебутанизации.

Дебутанизатор представляет собой аппарат колонного типа с колпачковыми тарелками и предназначен для отгонки углеводородов С4. Кубовый продукт (углеводороды С5+) отводят на склад. Фракцию углеводородов С4, отходящую с верха колонны дебутанизатора, частично возвращают в колонну в качестве флегмы, а балансовое количество выводят на склад.

Бутадиенсодержащую фракцию (ББББФ или БИДФ)– подают в колонну предварительной ректификации. Пары ББББФ/БИДФ с верха колонны направляют на экстрактивную ректификацию, а с куба отделяют бутан-бутиленовую фракцию и отводят на ректификацию от высококипящих углеводородов. Высококипящие углеводороды отводят с куба колонны на склад, а бутан-бутиленовую фракцию с верха колонны возвращают в

качестве рецикла в отделение дегидрирования.

Экстрактивную ректификацию осуществляют в колоннах водным раствором ацетонитрила или с диметилформамидом. Предусмотрено совмещение колонны экстрактивной ректификации с десорбером. Отбор бутадиена-сырца на очистку от ацетиленовых соединений производят из верхней части десорбционной части.

Бутадиен очищают от ацетиленовых соединений в колонне экстрактивной ректификации, состоящей из зоны экстрактивной ректификации и зоны простой ректификации, предназначенной для ректификации бутадиена-сырца от ацетонитрила. Бутадиен-сырец, поступающий на очистку от ацетиленовых соединений, подают в паровой фазе в верхнюю часть колонны. Верхний продукт колонны – непоглощенные ацетонитрилом пары бутадиена с примесью ацетонитрила – частично возвращают в колонну в виде флегмы, а балансовое количество подают в колонну для очистки от метилацетилена.

Растворитель, насыщенный углеводородами, подают в верхнюю часть десорбционной колонны. Выделившийся при десорбции бутадиен возвращают в качестве рецикла в куб колонны. Ацетиленовые соединения выводят из системы в виде бокового отбора десорбера.

После очистки от ацетиленовых соединений бутадиен-сырец очищают от метилацетилена и подвергают азеотропной осушке в колонне. С верха колонны отбирают метилацетиленовую фракцию, которую совместно с фракцией ацетиленовых соединений направляют в топливную сеть. Осушенный и очищенный от низкокипящих углеводородов бутадиен-сырец подают в колонну для очистки от высококипящих углеводородов. Пары бутадиена-концентрата частично возвращают в колонну в виде флегмы, а балансовое количество направляют на склад. При совместном дегидрировании бутановых и изобутановых фракций образуется бутан-изобутиленовая фракция, из которой в последствии выделяется изобутилен.

Принципиальная схема процесса одностадийного дегидрирования приведена на рис. 2.4.2.

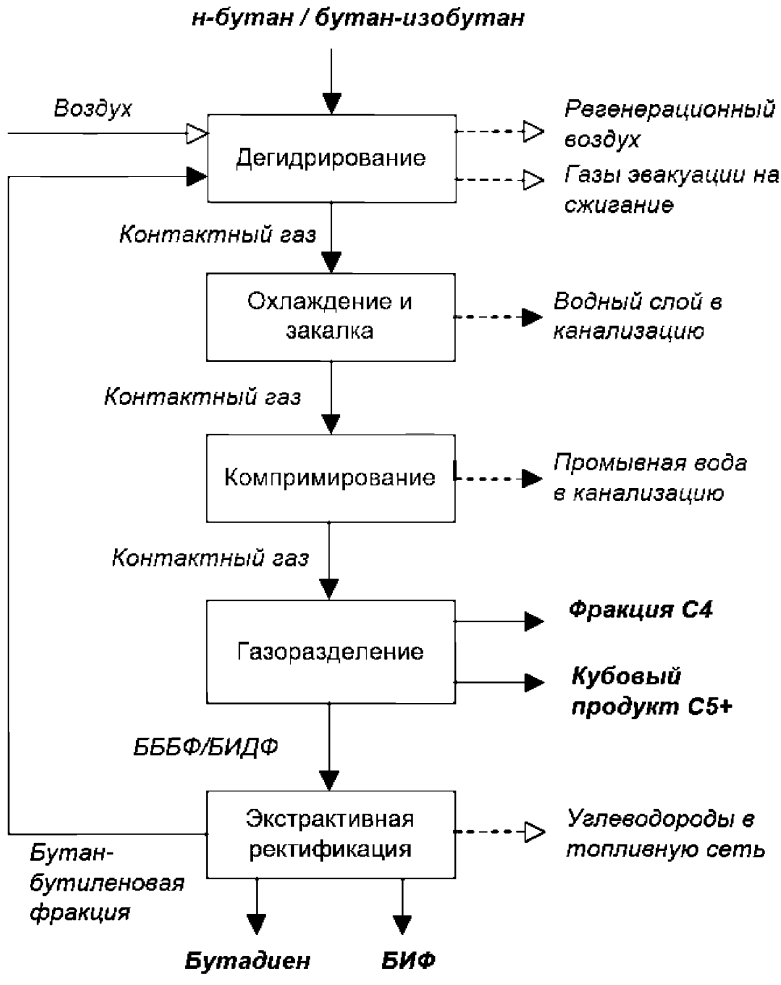


Рисунок 2.4.2 – Принципиальная схема процесса производства бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана или бутуна-изобутана под вакуумом

Описание технологического процесса приведено в табл. 2.4.2.

Таблица 2.4.2 – Описание технологического процесса производства бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бутановая фракция (илибутановая + изобутановая) свежая. Бутан-бутиленовая фракция рецикловая со стадии экстрактивной ректификации. Воздух	Дегидрирование	Контактный газ	Регенерационный воздух. Газы эвакуации на сжигание	Реактор. Печь	Котел-утилизатор
Контактный газ	Охлаждение и закалка	Контактный газ		Колонна	
Контактный газ	Компримирование	Контактный газ		Турбокомпрессор	
Контактный газ	Газоразделение	**Фракция С4** на слад. **Кубовый продукт С5+** на склад. Бутан-бутилен-бутадиеновая / бутан-изобутан/дивинильная фракция		Абсорбер. Отпарная колонна. Ректификационная колонна	
Бутан-бутилен-бутадиеновая / бутан-	Экстрактивная ректификация	**Бутадиен** на склад. **Бутан-изобутиленовая фракция** на склад.		Колонна экстрактивной ректификации.	

Окончание таблицы 2.4.2

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
изобутан/дивинильная фракция		Бутан-бутиленовая фракция рециковая на стадию дегидрирования. Углеводороды в топливную сеть		Ректификационная колонна	

2.4.1.3 Технология получения бутадиена экстрактивной ректификацией с ДМФА

В основу технологической схемы выделения бутадиена-1,3 из пиролизной фракции С4 заложен процесс экстрактивной дистилляции с применением экстрагента – диметилформамида (ДМФА).

Один из целевых компонентов сырья — бутадиен-1,3 и сопутствующие 1,2-бутадиен, этил- и винилацетиленистые — хорошо растворимы в экстрагенте (ДМФА). Второй целевой компонент сырья – бутилен-изобутиленовая фракция (БИФ) – труднорастворима в экстрагенте (ДМФА). Экстрагент (диметилформамид) обладает избирательным действием, поэтому хорошо растворимая в ДМФА бутадиеновая фракция увлекается экстрагентом и выводится кубом из колонны первичной экстрактивной дистилляции. Далее эту смесь разделяют в колонне десорбции экстрагента. Труднорастворимую в ДМФА фракцию БИФ выводят верхом колонны первичной экстрактивной дистилляции для последующей очистки.

На узле вторичной экстрактивной дистилляции в колонне этил-винилацетиленовые углеводороды, хорошо растворимые в ДМФА, увлекаются растворителем и выводятся в отпарные колонны. Далее кубовая смесь ДМФА и этил-винилацетилена с примесью 1,3-бутадиена разделяются в регенерационной колонне: верхом отгоняется 1,3-бутадиен, кубом — ДМФА с ацетиленовыми углеводородами.

Дальнейшее разделение кубовой смеси на ДМФА (куб) и ацетиленовые фракции (верх) производится в отпарной колонне. Верхний погон колонны первичной экстрактивной дистилляции – 1,3-бутадиен с примесями метилацетилена труднорастворим в экстрагенте – ДМФА.

Дальнейшую очистку бутадиеновой фракции от примесей осуществляет в ректификационных колоннах.

Технологическая схема установки выделения бутадиена включает следующие узлы:

- узел первичной экстрактивной дистилляции и отгонки легкокипящих соединений;
- узел вторичной экстрактивной дистилляции, десорбции и регенерации растворителя;
- узел ректификации бутадиена, приготовления и дозировки раствора ТБК.

Принципиальная схема процесса выделения 1,3-бутадиена приведена на рисунке 2.4.3. Описание технологического процесса приведено в таблице 2.4.3.

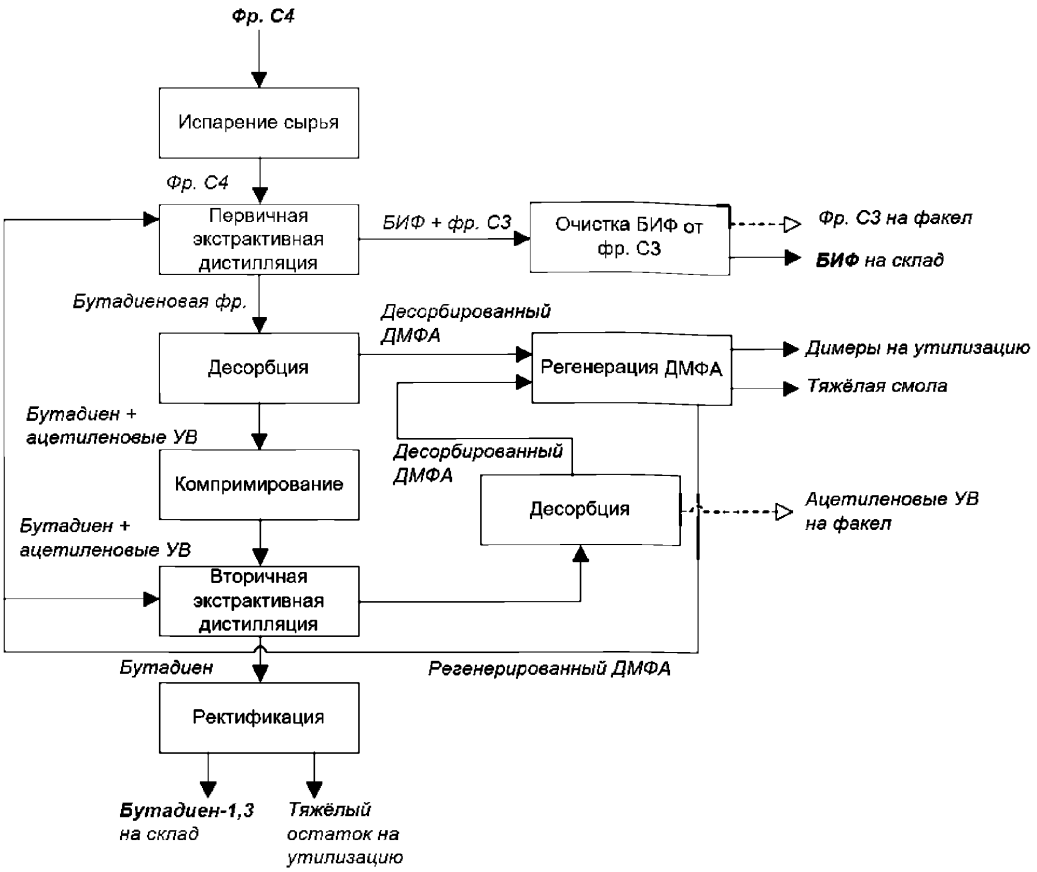


Рисунок 2.4.3 – Принципиальная схема процесса производства бутадиена экстрактивной ректификацией с ДМФА

Таблица 2.4.3 – Описание технологического процесса производства бутадиена экстрактивной ректификацией с ДМФА

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Фракция С4	Испарение сырья	Фракция С4		Печь технологическая нагрева газосырьевой смеси	

Окончание таблицы 2.4.3

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
Фракция С4	Первичная экстрактивная дистилляция	Бутадиеновая фракция на стадию десорбции Бутилен-изобутиленовая фракция + фракция С3		Колонна экстрактивной дистилляции	
Бутилен-изобутиленовая фракция + фракция С3	Очистка БИФ от фракции С3	**Бутилен-изобутиленовая фракция** на склад	Фракция С3 на факел		
Бутадиеновая фракция со стадии первичной экстрактивной дистилляции	Десорбция	Бутадиен + ацетиленовые углеводороды Десорбированный ДМФА на стадию регенерации		Отпарная колонна	
Бутадиен + ацетиленовые углеводороды	Компримирование	Бутадиен + ацетиленовые углеводороды		Компрессор	
Бутадиен + ацетиленовые углеводороды	Вторичная экстрактивная дистилляция	Бутадиен на стадию ректификации ДМФА + ацетиленовые углеводороды		Колонна экстрактивной дистилляции	
ДМФА + ацетиленовые углеводороды	Десорбция	Десорбированный ДМФА на стадию регенерации	Ацетиленовые углеводороды на факел	Отпарная колонна	
Десорбированный ДМФА со стадий первичной и вторичной экстрактивной дистилляции	Регенерация ДМФА	Димеры на утилизацию Тяжёлая смола		Регенерационная колонна	
Бутадиен со стадии вторичной экстрактивной дистилляции	Ректификация	**Бутадиен-1,3** на склад Тяжёлый остаток на утилизацию		Ректификационная колонна	

2.4.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве бутадиена

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 2.4.3.

Таблица 2.4.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве бутадиена

Наименование	Единицы измерения	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом		Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА		Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен	
		Расход на тонну бутадиена						Расход на тонну бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции	
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный	минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Сырьё	кг/т	1045	3044	2220	2260	1470	1700	–	1129
Электроэнергия	кВт·ч/т	19	80	–	82,5	137	150	–	91
Теплоэнергия	Гкал/т	1,10	2,13	–	1,43	4,36	4,73	–	3,45
Топливо	т.у.т./т	0,029	0,045	–	–	1,53	1,69	–	0,21

В табл. 2.4.4, 2.4.5, 2.4.6 представлена информация по выбросам, сбросам и отходам предприятий-производителей.

Таблица 2.4.4 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве бутадиена

Наименование загрязняющего вещества	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом						Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Экстрактивная дистилляция из фракции С4 пиролиза с водным н-метилпирролидоном*		
	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена при работе установки на природном газе			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена при работе установки на этан-пропановой фракции			Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	–	–	–	–	–	–	1,94	–	–	18,54	–	–	0,55	–	–	–	–
Метан	–	0,0075	–	–	–	–	–	0,80	–	–	0,0087	–	–	0,43	–	–	–	–
Серы диоксид	–	–	–	–	–	–	–	0,78	–	–	0,48	–	–	0,056	–	–	–	–
Углерода оксид (CO)	–	–	–	–	–	–	–	6,13	–	–	9,20	–	–	13,19	–	–	–	–

Окончание таблицы 2.4.4

Наименование загрязняющего вещества	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом						Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Экстрактивная дистилляция из фракции С4 пиролиза с водным н-метилпирролидоном*		
	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена при работе установки на природном газе			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена при работе установки на этан-пропановой фракции			Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутадиена		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	0,17	2,35	1,26	–	0,20	–	–	2,12	–	–	1,18	–	–	0,17	–	–	–	–
1,3-бутадиен (дивинил)	0,55	1,31	0,93	–	1,80	–	–	0,15	–	–	0,15	–	–	0,11	–	0,060	0,10	0,080
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.																		

Таблица 2.4.5 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве бутадиена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом			Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Экстрактивная дистилляция из фракции С4 пиролиза с водным н-метилпирролидоном*		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т бутадиена									Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т бутадиена		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Направляются в химзагрязненную канализацию с последующим направлением на общие биологические очистные сооружения	0,0025	0,11	0,055	–	–	–	–	0,12	–	–	0,0063	–	0,0000	0,0000	0,0000
ХПК		0,13	10,50	5,31	–	4,5	–	–	3,5	–	–	0,13	–	0,00	0,00	0,00
pH, ед.		6,5	9,0	–	6,5	9,0	–	6,5	9,0	–	6,5	10,5	–	–	–	–

Таблица 2.4.6 – Отходы, образующиеся при производстве бутадиена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена						Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием хрома менее 27% отработанный	3	Реактор дегидрирования	Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,58	–
Легкая смола-загрязненная винилгексеновая фракция (димеры)		Установка получения дивинила	Термообезвреживание	–	–	–	2,9	8,8	5,9	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы 2.4.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена						Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы производства углеводородов и их производных (шлам от зачистки оборудования производства бутадиена -1,3)	3	Технологическое оборудование	Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	0,17	–	–	–	–	–	0,023	–	–	–	–
Отходы зачистки оборудования хранения сырья и промежуточных продуктов при производстве каучуков синтетических	4	Зачистка и промывка оборудования для хранения промежуточных продуктов	Размещение на полигоне	–	0,012	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Продолжение таблицы 2.4.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена						Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы зачистки оборудования ректификации бутадиена в производстве каучуков бутадиеновых	4	Зачистка оборудования установки ректификации бутадиена	Термическое обезвреживание	0,016	0,039	0,027	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Термополимер от зачистки оборудования ректификации бутадиена и дегазации каучуков синтетических	4	Зачистка оборудования	Термическое обезвреживание, захоронение на полигоне промышленных отходов	0,0074	0,017	0,012	–	–	–	–	0,25	–	–	–	–

Продолжение таблицы 2.4.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена						Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы минеральных масел индустриальных	3	Замена отработанных индустриальных масел в станках и механизмах	Повторное использование для производства нефтепродуктов, плостичных смазок, масел	0,0018	0,031	0,046	–	–	–	–	–	–	–	0,0069	–
Отходы минеральных масел трансформаторных, не содержащих галогены	3	Насосы	Утилизация	–	0,038	–	–	–	–	–	–	–	–	0,026	–

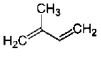
Продолжение таблицы 2.4.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена						Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы минеральных масел турбинных	3	Замена отработанных турбинных масел	Повторное использование для производства нефтепродуктов, плостичных смазок, масел	–	0,0028	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Отходы минеральных масел трансмиссионных	3		Использование	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,31	–
Отходы минеральных масел компрессорных	3		Использование	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,27	–

Окончание таблицы 2.4.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом			Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА			Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен			Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена						Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции			Масса образующихся отходов производства, кг/т бутадиена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	3		Размещение на полигоне	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1,48	–

2.5. Производство изопрена

Изопрен (2-метилбутадиен-1,3, химическая формула C_5H_8, структурная формула ) выпускается промышленностью в виде бесцветной жидкости.

В Российской Федерации производится около 380 тыс. т изопрена в год.

Основным потребителем изопрена является производство изопреновых каучуков, применяемых при изготовлении автомобильных шин и резинотехнических изделий различного назначения. Также изопрен используется как сомономер при производстве бутилкаучуков и изопрен-стирольных термоэластомеров. Исходным сырьем для производства изопрена в зависимости от применяемой технологии могут служить углеводородная фракция С5, изопентан, изобутилен с формальдегидом и ацетон с ацетиленом. На российских предприятиях изопрен получают следующими способами:

- двухстадийным дегидрированием изопентана;
- двухстадиным синтезом из изобутилена и формальдегида, через диметилдиоксан;
- «одностадиным» синтезом из изобутилена и формальдегида, через диметилдиоксан.

2.5.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

2.5.1.1. Двухстадийное дегидрирование изопентана

Изопентановую фракцию подают на дегидрирование в псевдоожиженном слое алюмохромового катализатора с расположением реактора и регенератора на одном уровне и транспортом катализатора в потоке высокой концентрации при температуре не более 575 °С и давлении не более 0,6 кгс/см^2. Полученный контактный газ предварительно конденсируют, компримируют и подают на узел ректификации изопентан-изоамиленовой фракции из контактного газа дегидрирования изопентана, где выделяют очищенную изопентан-изоамиленовую фракцию (ИИФ).

ИИФ разделяют на изопентановую фракцию и изоамилен-изопреновую фракцию (катализат-1) на узле экстрактивной ректификации с безводным диметилформамидом.

Изоамиленовую фракцию направляют на дегидрирование изоамиленов в присутствии перегретого водяного пара в адиабатических реакторах со стационарным слоем катализатора. Полученный контактный газ предварительно конденсируют, компримируют и подают на узел ректификации изопрен-изоамиленовой фракции (катализат-2), которую после выделения и очистки, совместно с изоамилен-изопреновой фракцией, направляют на узел экстрактивной ректификации для выделения изопрена. Здесь из двух катализатов выделяют изопрен-сырец и изоамиленовую фракцию.

Изопрен-сырец с узла вторичной экстракции подают на узел ректификации от пиперилена и циклопентадиена. Очищенный от пиперилена и основного количества ЦПД изопрен-сырец направляют на химическую очистку от ЦПД в присутствии щелочи (КОН)

и циклогексанона.

Изопрен, очищенный от ЦПД, направляют на очистку от карбонильных и аминосоединений путем отмывки паровым конденсатом при температуре не более 25°С в соотношении вода:изопрен не менее 1:1. Отмытый изопрен подают на узел гидрирования для очистки от ацетиленовых соединений. В результате реакции гидрирования ацетиленовые соединения (пропилацетилен, изопропилацетилен) превращаются в изоамилены. Прогидрированный изопрен направляют на склад.

Процесс предусматривает ректификацию фракции С5 пиролиза с выделением изопренсодержащей фракции, которую направляют на стадию экстрактивной ректификации.

Принципиальная технологическая схема двухстадийного дегидрирования изопентана приведена на рис. 2.5.1.

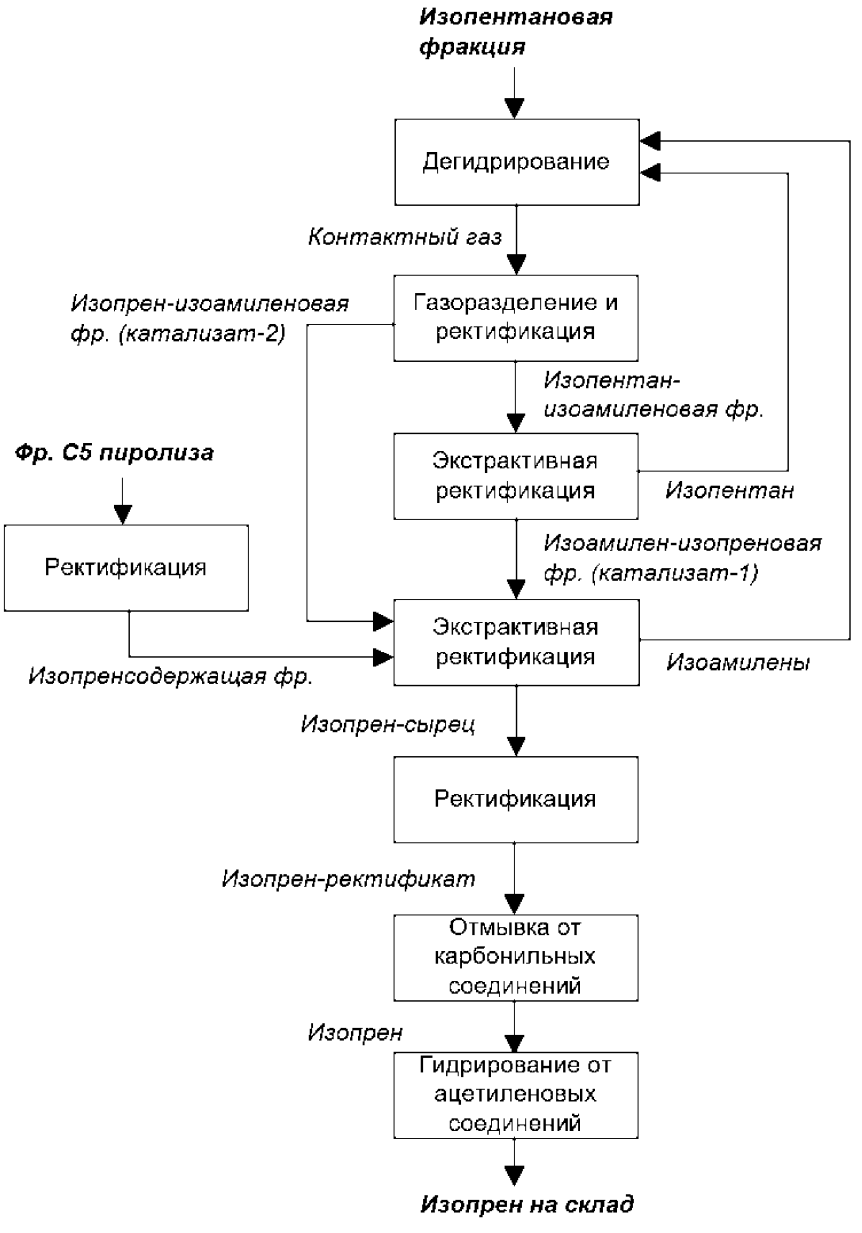


Рисунок 2.5.1 – Принципиальная схема процесса двухстадийного дегидрирования изопентана

Описание технологического процесса приведено в табл. 2.5.1.

Таблица 2.5.1 – Описание технологического процесса двухстадийного дегидрирования изопентана

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Изопентановая фракция Изопентан рецикловый со стадии газоразделения и ректификации Изоамиленовая фракция со стадии экстрактивной ректификации	Дегидрирование изопентана, изоамиленов	Контактный газ		Реактор дегидрирования Регенератор Адиабатический реактор	
Фракция С5 пиролиза	Ректификация	Изопренсодержащая фракция на стадию экстрактивной ректификации			
Контактный газ	Газоразделение и ректификация	Изопентан-изоамиленовая фракция Изопрен-изоамиленовая фракция (катализат-2)		Ректификационная колонна	
Изопентан-изоамиленовая фракция	Экстрактивная ректификация	Изопентан рецикловый на стадию дегидрирования Изоамилен-изопреновая фракция (катализат-1)		Колонна экстрактивной ректификации	

Окончание таблицы 2.5.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Изоамилен-изопреновая фракция (катализат-1) Изопрен-изоамиленовая фракция (катализат-2) Изопренсодержащая фракция со стадии ректификации фракции С5	Экстрактивная ректификация	Изопрен-сырец Изоамилены на стадию дегидрирования		Колонна экстрактивной ректификации	
Изопрен-сырец	Ректификация	Изопрен-ректификат		Ректификационная колонна	
Изопрен-ректификат	Отмывка от карбонильных соединений	Изопрен		Колонна отмывки	
Изопрен	Гидрирование от ацетиленовых соединений	**Изопрен** на склад		Реактор гидрирования	

2.5.1.2. Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида

Промышленный процесс включает в себя следующие стадии:

– синтез формальдегида;

– конденсацию изобутилена с формальдегидом с образованием диметилдиоксана (ДМД);

– каталитическое разложение ДМД.

Производство формальдегида осуществляют методом окисления метанола кислородом воздуха на катализаторе «Серебро на пемзе» при температуре в зоне контактирования 600÷700ºС. Обезметаноленный формалин направляют на синтез ДМД. Вторичный пар, получаемый при синтезе, сбрасывают в сеть предприятия. Сброс выхлопных газов осуществляют на факел-свечу.

Синтез ДМД осуществляют методом конденсации изобутилена и формальдегида в присутствии кислотных катализаторов в жидкой фазе при температуре 90–100°С под давлением 17,0–22,0 кгс/см². Массовое соотношение изобутилена к формальдегиду при синтезе ДМД выдерживают в пределах 1,0–1,2:1. Отмывку масляного слоя реакционной массы синтеза диметилдиоксана от формальдегида и кислот производят паровым конденсатом при температуре в кубе отмывной колонны 103–110°С. Фузельную воду из куба колонны № 210 отводят в цех водоочистки и водоотведения.

Масляный слой направляют в ректификационные колонны для отгонки изобутана, изобутилена и других легких углеводородов, отдувки направляют в линию контактного газа на компримирование. Фракцию ДМД-ректификата выделяют ректификацией в колонне под вакуумом при остаточном давлении 70–30 мм рт. ст. Дистиллят колонны (ДМД) направляют на установку разложения ДМД, кубовый продукт, высококипящие побочные продукты (ВПП) направляют на разгонку на фракции – оксаль и оксанол или в реакторы разложения ВПП. Побочные продукты – оксаль, оксанол – направляют на склад для отгрузки потребителю.

На установке разложения ДМД нагревают в теплообменниках и испарителе до температуры 180–250 °С, перегревают в печи до температуры 300–400°С и подают в реакторы разложения. Разложение ДМД осуществляют в токе пара в реакторах разложения секционного типа на катализаторе при температуре 270–390°С и давлении в реакторе не более 3,0 кгс/см². Количество пара, необходимое для разложения диметилдиоксана, выдерживают в массовом соотношении 1,8–2,2:1.

Фракцию ВПП, нагретую в теплообменнике до температуры 100–250°С, подают в реактор разложения ВПП, где на катализаторе в присутствии перегретого пара происходит термокаталитическое разложение ВПП.

Дымовые газы из реакторов разложения ДМД и ВПП через реактор дожига сбрасывают в атмосферу.

Контактный газ разложения ДМД и ВПП направляют на конденсацию, выделение и очистку от микропримесей изопрена. Полученный изопрен направляют на производство изопренового каучука и на промежуточный склад для отгрузки потребителю. Фузельную воду после отгонки органики из куба колонны сбрасывают в хим. загрязненную

канализацию. Побочные продукты производства изопрена отводят на склад для дальнейшей переработки.

Принципиальная схема производства изопрена методом двухстадийного синтеза их изобутилена и формальдегида представлена в табл. 2.5.2 (рис 2.5.2).

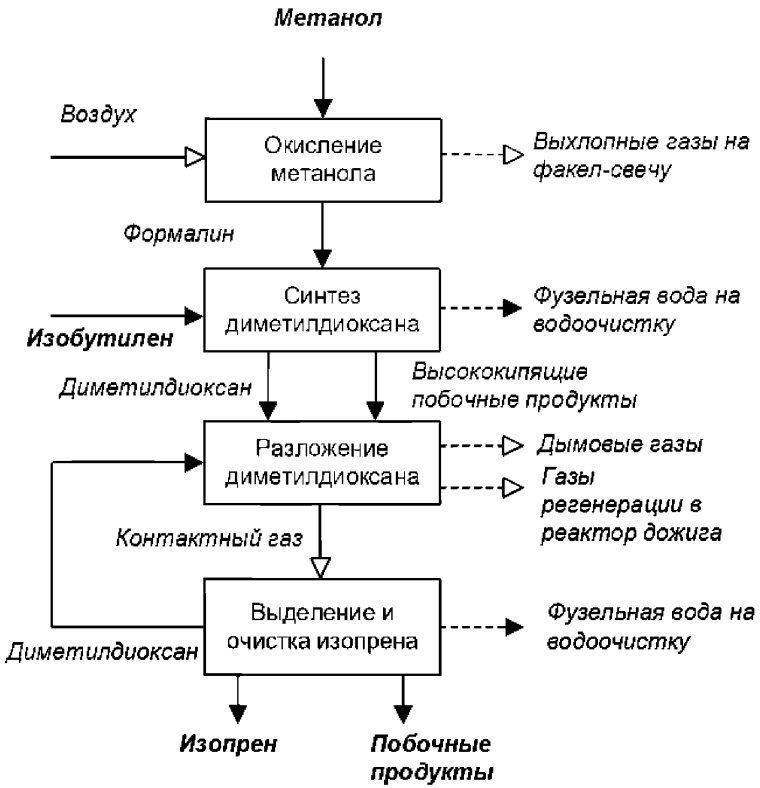


Рисунок 2.5.2 – Принципиальная схема процесса двухстадийного синтеза из изобутилена и формальдегида через ДМД

Таблица 2.5.2 – Описание технологического процесса двухстадийного синтеза из изобутилена и формальдегида через ДМД

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Метанол. Воздух	Окисление метанола	Формалин. Вторичный пар в сеть предприятия	Выхлопные газы на факел-свечу	Контактный аппарат	
Изобутилен Формалин	Синтез диметилдиоксана	Диметилдиоксан. Высококипящие побочные продукты	Фузельная вода на водоочистку	Трубчатый реактор. Ректификационная колонна	
Диметилдиоксан. Диметилдиоксан возвратный со стадии разложения. Высококипящие побочные продукты	Разложение диметилдиоксана	Контактный газ	Дымовые газы. Газы регенерации	Испаритель. Печь. Реактор	Реактор дожига
Контактный газ	Выделение и очистка изопрена	**Изопрен** на склад или производство синтетического каучука. Побочные продукты на склад. Диметилдиоксан возвратный на стадию разложения	Фузельная вода на водоочистку		

2.5.1.3. «Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида

Синтез ДМД проводят путем конденсации изобутилена и формальдегида в реакторах синтеза ДМД в присутствии ортофосфорной, щавелевой и оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) кислот в качестве катализатора процесса. Сырьем для синтеза диметилдиоксана являются изобутан-изобутиленовая фракция и безметанольный формалин.

Перед подачей в реактор БМФ и ИИФ смешивают с раствором катализатора (ОФК) и подогревают. Реакционную массу после реакторов синтеза ДМД подают на охлаждение и сепарацию на масляный и водный слои.

Водный слой выводят на дегазацию и упарку, после чего концентрированный водный раствор ОФК возвращают в реакторы синтеза ДМД.

Масляный слой направляют на узел перегонки, где происходит выделение ДМД.

Синтез ТМК из изобутилена и воды проводят в реакторах синтеза ТМК. Перед подачей в реактор исходные компоненты подогревают. После реактора синтеза ТМК реакционную массу охлаждают и перегоняют в колонне для отгонки изобутановой фракции от фракции ТМК.

Синтез изопрена проводят в реакторах кожухотрубчатого типа.

В реакторе протекают гидролиз и конденсация углеводородов с получением изопрена, изобутилена, пирановых спиртов, тяжелых побочных продуктов.

В реактор синтеза изопрена в качестве питания подают кислый водный слой и углеводороды (содержащие ДМД, ТМК). Поскольку в технологии отсутствует стадия каталитического расщепления ДМД на изопрен, формальдегид и воду, процесс условно назван «одностадийным».

После реакторов синтеза изопрена углеводороды конденсируют, охлаждают и подают на выделение непрореагировавшего изобутилена в ректификационную колонну. Изобутилен с верха колонны подают на узел синтеза ТМК, а изопренсодержащую фракцию с куба подают в отделение выделения и очистки изопрена.

Изопренсодержащую фракцию подвергают последовательной перегонке в ректификационных колоннах с выделением тяжелых углеводородов, изобутилена, далее изопрен подвергают отмывке от карбонильных соединений в экстракционных колоннах и химической очистке. Очищенный изопрен откачивают на склад.

Принципиальная схема производства изопрена методом одностадийного синтеза из изобутилена и формальдегида приведена в табл. 2.5.3 и на рис. 2.5.3.

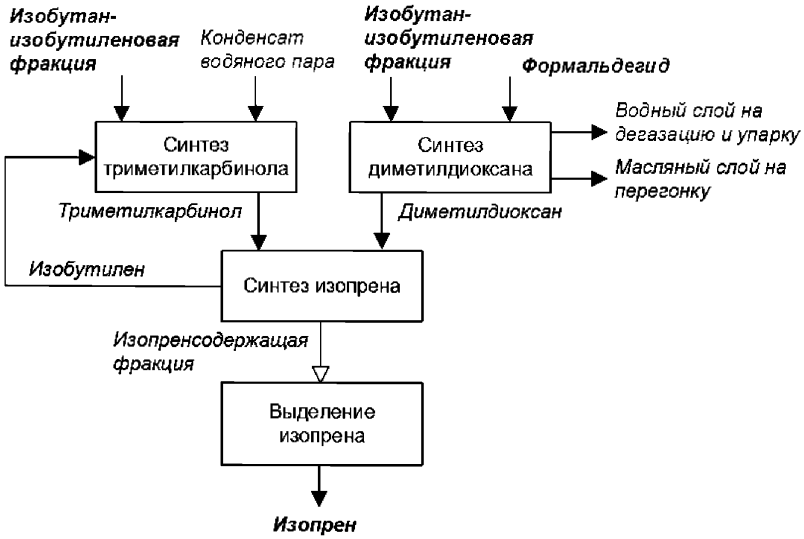


Рисунок 2.5.3 – Принципиальная схема процесса одностадийного синтеза из изобутилена и формальдегида через ДМД

Таблица 2.5.3 – Описание технологического процесса одностадийного синтеза из изобутилена и формальдегида через ДМД

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное Технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Изобутан-изобутиленовая фракция. Формальдегид	Синтез диметилдиоксана	Диметилдиоксан. Водный слой на дегазацию и упарку. Масляный слой на перегонку		Реактор синтеза. Ректификационная колонна	Ректификационная колонна
Изобутан-изобутиленовая фракция Конденсат водяного пара. Изобутилен н со стадии синтеза изопрена	Синтез триметилкарбинола	Триметилкарбинол		Реактор синтеза. Ректификационная колонна	
Диметилдиоксан. Триметилкарбинол	Синтез изопрена	Изопренсодержащая фракция. Изобутилен на стадию синтеза триметилкарбинола		Трубчатый реактор. Ректификационная колонна	
Изопренсодержащая фракция	Выделение изопрена	**Изопрен**		Ректификационная колонна. Экстракционная колонна	

2.5.1.4 Изомеризация нормального пентана в изопентан

Изопентан, являющийся сырьём получения изопрена дегидрированием, получают изомеризацией нормального пентана.

Сырье – фракцию нормального пентана – подают со склада на узел подготовки сырья, в котором оно осушается от влаги в колонне азеотропной осушки и отделяется от углеводородов С6+ в колонне ректификации.

Осушенную от влаги пентановую фракцию смешивают с осушенным циркулирующим водородсодержащим газом и подают на узел изомеризации. Система циркулирующего водородсодержащего газа постоянно подпитывается из сети свежим водородом. Нагретую в технологической печи газосырьевую смесь подают в реактор со стационарным слоем алюмоплатинового катализатора. Технологический режим работы реактора изомеризации:

– давление не более 36,0 кгс/см^2

– температура в слое катализатора не более 430 °С

– объемная скорость подачи сырья 0,4–3,2 ч$^{-1}$

– мольное соотношение водород : сырье 2 : 1

После реактора контактный газ (изомеризат) проходит ступенчатое охлаждение и конденсацию. Сконденсировавшиеся углеводороды – изомеризат – подают в колонну стабилизации для отгонки легкой фракции. Водородсодержащий газ отделяют от капельной жидкости и подают на всас циркуляционного компрессора, а затем осушают в осушителях на цеолитах от влаги и подают на смешение с фракцией нормального пентана.

На стадии стабилизации в ректификационной колонне из изомеризата выделяют пентан-изопентановую фракцию, а легкие углеводороды отдувают в топливную сеть.

Пентан-изопентановую фракцию подает на узел ректификации для выделения изопентановой фракции, откачиваемой на склад, и пентана-рецикла возвращаемого на узел подготовки сырья.

Принципиальная схема производства изопрена методом одностадийного синтеза из изобутилена и формальдегида приведена в таблице 2.5.4 и рисунке 2.5.4.

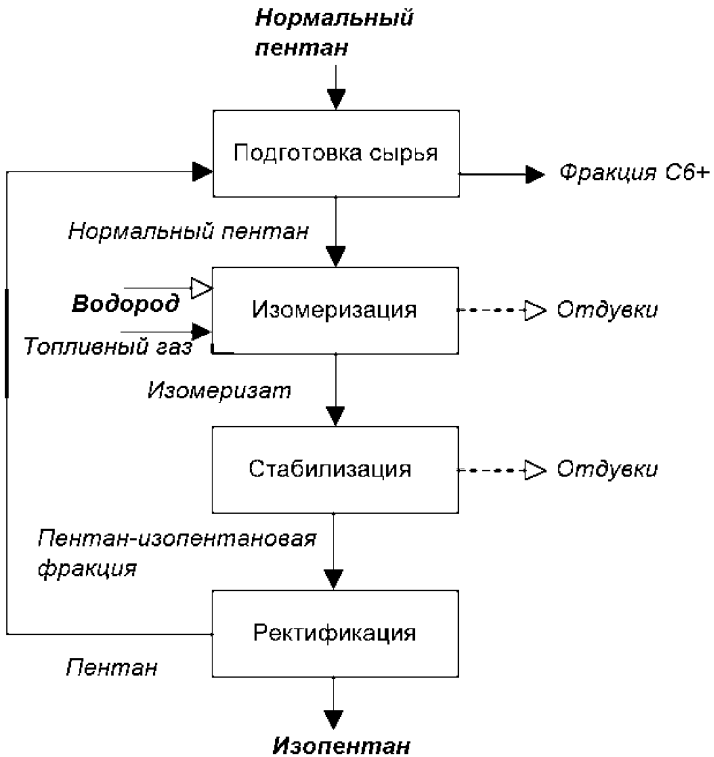


Рисунок 2.5.4 – Принципиальная схема процесса изомеризации нормального пентана в изопентан

Таблица 2.5.4 – Описание технологического процесса изомеризации нормального пентана в изопентан

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Нормальный пентан Пентан рецикловый со стадии ректификации	Подготовка сырья	**Фракция С6+** Нормальный пентан		Колонна ректификации	
Нормальный пентан **Водород** *Топливный газ*	Изомеризация	Изомеризат		Технологическая печь Реактор изомеризации	
Изомеризат	Стабилизация	Пентан-изопентановая фракция	Отдувки	Ректификационная колонна	
Пентан-изопентановая фракция	Ректификация	**Изопентан** Пентан рецикловый на стадию подготовки сырья		Ректификационная колонна	

2.5.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве изопрена

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 2.5.5.

В таблице 2.5.6–2.5.8 представлена информация по выбросам, сбросам и отходам предприятий-производителей.

Таблица 2.5.5 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве изопрена

Наименование	Единицы измерения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)		Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД		«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД		Изомеризация нормального пентана в изопентан	
		Расход							
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный	минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Изопентановая фракция (в пересчете на 100% изопентан)	кг/т	–	1805	–	–	–	–	–	–
Фракция нормального пентана	кг/	–	–	–	–	–	–	–	1542
Формальдегид	кг/т	–	–	–	–	–	835	–	–
Метанол	кг/т	–	–	963	1052	–	–	–	–
Изобутилен	кг/т	–	–	1084	1180	–	1220	–	–
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	955	337	451	–	939	–	142
Теплоэнергия	Гкал/т	–	19,3	16,8	19,5	–	9,53	–	2,68
Топливо	т.у.т./т	–	0,93	0,20	0,38	–	0,33	–	0,07

Таблица 2.5.6 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве изопрена

Наименование загрязняющего вещества	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т изопрена									Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т изопентана		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	8,59	–	–	0,99	–	–	0,097	–	–	0,12	–
Углерода оксид (CO)	–	5,02	–	–	9,07	–	–	0,15	–	–	0,10	–
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	–	3,81	–	–	0,58	–	–	0,081	–	–	3,57	–
Формальдегид	–	–	–	–	1,02	–	–	0,051	–	–	–	–
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	–	2,3	–	–	1,03	–	–	5	–	–	–	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем												

Таблица 2.5.7 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве изопрена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т изопрена									Показатели сбросов загрязняющих веществ после очистки, кг/т изопентана		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Направляются в химзагрязнённую канализацию для дальнейшей очистки на биологических очистных сооружениях или закачиваются в подземный горизонт	0,012	0,33	0,14	–	4,67	–	–	–	–	–	–	–
ХПК		0,28	11,0	5,54	–	607,1	–	–	30,0	–	–	0,009	–
pH, ед.		5,8	11,0	–	2,9	9,0	–	2,5	9,0	–	6,5	8,9	–

Таблица 2.5.8 – Отходы, образующиеся при производстве изопрена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы мокрой очистки газов дегидрирования изобутана в производстве изобутилена, содержащие катализатор алюмохромовый (шлам катализаторный)	4	Удаление катализаторного шлама при дегидрировании изопентана		–	13,84	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Катализатор железосодержащий отработанный	4	Замена катализатора при дегидрировании иоамиленов в изопрен		–	4,46	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Оксид алюминия, отработанный при сушке газов в производстве изопрена	3	Замена отработанной окиси алюминия в осушителях изопрена		–	0,030	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия, отработанный при разложении высококипящих побочных продуктов производства изопрена	4	Каталитический процесс разложения высококипящих побочных продуктов производства изопрена, сопровождающийся снижением или потерей каталитической активности катализатора		–	–	–	0,10	0,19	0,14	–	0,30	–	–	–	–
Катализатор «Серебро на пемзе» отработанный	4	Отсев катализаторной пыли после прокалки катализатора «Серебро на пемзе»		–	–	–	–	0,00033	–	–	–	–	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия, содержащий оксиды хрома (III) и меди отработанный	3	Каталитический процесс производства изопрена, сопровождающийся снижением или потерей каталитической активности катализатора		–	–	–	–	0,040	–	–	–	–	–	–	–
Отходы пемзы незагрязненной	4	Отсев пемзы для производства катализатора «Серебро на пемзе»		–	–	–	–	0,011	–	–	–	–	–	–	–
Отходы производства углеводородов и их производных (загрязненная триметилкарбинольная фракция)	2	Выделение и очистка изопрена, производство изопрена	Передача сторонней организации	–	–	–	–	–	–	9,0	49,8	29,4	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы производства углеводородов и их производных (фульвены загрязненные)	3	Выделение и очистка изопрена из масляного слоя, производство изопрена	Передача сторонней организации	–	–	–	–	–	–	–	3,56	–	–	–	–
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием хрома менее 27,0% отработанный	3	Замена катализатора ИКТ-12-8 при дожиге газов регенерации в производстве изопрена.	Пере-дача сто-ронней организации	–	–	–	–	–	–	–	0,050	–	–	–	–
Катализатор на основе оксидов кремния и алюминия, содержащий кальций	3	Замена катализатора при разложении высококипящих побочных продуктов производства изопрена	Пере-дача сто-ронней организации	–	–	–	–	–	–	–	0,12	–	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор - сульфокатионит на основе полистирола отработанный	4		Передача сторонней организации	–	–	–	–	–	–	0,15	1,30	0,23	–	–	–
Катализаторы прочие отработанные (отработанный катализатор Амберлист)	3		Передача сторонней организации	–	–	–	–	–	–	–	0,42	–	–	–	–
Цеолит отработанный при осушке воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами	5	Изомеризация нормального пентана в изопентан на стационарном слое алюмоплатинового катализатора	Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	–	–	–	–	–	–	0,33	–	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы производства углеводородов и их производных (шлам после зачистки оборудования)	3	Зачистка оборудования в период ремонта	Размещение на полигоне промышленных отходов	–	–	–	–	–	–	–	1,45	–	–	–	–
Отходы производства основных органических химических веществ прочих (термополимер от зачистки колонного оборудования)	3	Зачистка колонного оборудования, выделение и очистка изопрена, производство изопрена, зачистка оборудования	Размещение на полигоне промышленных отходов	–	–	–	–	–	–	0,05	0,50	0,27	–	–	–
Отходы производства основных органических химических веществ прочих (термополимер низкомолекулярный)	3		Захоронение	–	0,57	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы производства углеводородов и их производных (шлам от зачистки оборудования)	3		Захоронение	–	0,25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Отходы зачистки оборудования хранения сырья и промежуточных продуктов при производстве каучуков синтетических	4	Зачистка и промывка оборудования для хранения промежуточных продуктов	Размещение	–	–	–	0,013	0,076	0,044	–	–	–	–	–	–
Отходы зачистки оборудования, содержащие олигомеры изопрена при производстве каучуков изопреновых	3	Зачистка технологического оборудования и фильтров	Размещение	–	–	–	0,031	0,055	0,043	–	–	–	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Термополимер от зачистки оборудования ректификации бутадиена и дегазации каучуков синтетических	4	Зачистка оборудования	Термический метод	–	–	–	0,049	0,084	0,067	–	–	–	–	–	–
Отходы минеральных масел индустриальных	3	Замена отработанных индустриальных масел в станках и механизмах	Повторное использование для производства нефтепродуктов, плостичных смазок, масел	–	–	–	–	0,021	–	–	–	–	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы минеральных масел компрессорных	3	Замена отработанных масел в компрессорном оборудовании	Повторное использование для производства нефтепродуктов, плостичных смазок, масел	–	–	–	0,030	0,032	0,031	–	–	–	–	–	–
Отходы минеральных масел турбинных	3	Замена отработанных турбинных масел	Повторное использование для производства нефтепродуктов, плостичных смазок, масел	–	–	–	–	0,024	–	–	–	–	–	–	–

Окончание таблицы 2.5.8

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)			Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД			Изомеризация нормального пентана в изопентан		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т изопрена									Масса образующихся отходов производства, кг/т изопентана		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы зачистки емкостей хранения гидроксидов щелочных металлов (суммарное содержание гидроксидов щелочных металлов 4-45%)	3	Зачистки и промывка оборудования, предназначенного для хранения щелочей	Размещение на полигоне	–	–	–	–	0,012	–	–	–	–	–	–	–
Отходы очистки хладогента на основе водного рассола хлорида кальция	4	Очистка холодильного агента	Размещение на полигоне	–	–	–	–	0,020	–	–	–	–	–	–	–

Раздел 3. Производство ароматических соединений

3.1. Производство бензола

Бензол (химическая формула C_6H_6, структурная формула ) выпускается промышленностью в виде прозрачной жидкости.

Бензол является важным крупнотоннажным продуктом органического синтеза, поскольку он используется в качестве сырья для производства широкого ассортимента продукции. Примерно половина бензола используется для получения стирола через производство этилбензола (разделы 3.2, 3,3). К другим видам использования бензола относятся производство изопропилбензола (кумола), который используется в совместном производстве фенола и ацетона (разделы 3.4, 3.6), циклогексана, который служит сырьем получения капролактама (раздел 6.3), а также фармацевтическое производство.

Мировое производство бензола в 2015 году составило более 60 млн т.

Основными процессами получения бензола в России и за рубежом являются технологии переработки риформата (продукта каталитического риформинга, технология рассмотрена в соответствующем разделе справочника ИТС НДТ-30 «Переработка нефти»), пиролизного бензина (пиробензина) и сырого каменноугольного бензола.

3.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

3.1.1.1. Гидродеалкилирование алкилбензолов и выделение бензола из пироконденсата

Получение бензола из пиробензина осуществляют с применением технологий экстрактивной ректификации (Morphylane ThyssenKrupp, Distapex Lurgi, GT-BTX GTC), гидродеаклилирования алкилароматических углеводородов (Detol, Litol, Pyrotol, Axens).

В России получение бензола из пиробензина осуществляется термическим и каталитическим гидродеалкилированием гидрированной пиролизной фракции С6-С8. Технологии гидроалкилирования алкилбензолов с узлом экстракции описаны в разделах 10.3.4, 10.3.5.

Пиролизный бензин направляют в ректификационную колонну-депентанизатор для выделения верхом фракции С5. Депентанизированный пиробензин направляют на ректификацию под вакуумом, где верхом выделяют фракцию БТК-фракцию, которая состоит преимущественно из бензола (50%), алкилароматических углеводородов С7–С8 (30–40%) и неароматических углеводородов С6–С8. Полученную БТК-фракцию направляют на двухстадийную гидроочистку в жидкой и/или газообразной фазах при давлениях 3,8–4,8 МПа и температурах 60–300°С.

Гидроочищенную БТК-фракцию (гидрогенизат) в смеси с водородсодержащим газом направляют в термические или каталитические реакторы гидродеалкилирования,

где происходит процесс гидрокрекинга парафиновых и циклопарафиновых углеводородов до метана и этана, и гидродеалкилирования толуола, этилбензола, ксилолов с образованием бензола. Разложение парафиновых и нафтеновых углеводородов позволяет выделить бензол методом обычной ректификации. Процесс гидродеакилирования проводят при давлениях 2–3 МПа, температурах 580–630°С на входе реактора и 700–730°С на выходе. Мольное соотношение водород:углеводороды С6–С8 = 4,5:1.

Гидродеалкилат направляют на стабилизацию для удаления водородсодержащего газа и растворенных легких углеводородов сепарацией и ректификацией. Стабилизированный гидродеалкилат направляют в ректификационную колонну предварительного выделения высококипящей фракции, которую направляют в ректификационную колонну смолоотделения для удаления тяжелых смол гидродеалкилирования. Верхний продукт колонны смолоотделения, состоящий преимущественно из бифенила и нафталина, возвращают в качестве рециклового сырья в реактор гидродеалкилирования.

Очищенный от смол гидродеалкилат подвергают тонкой очистке от следов олефинов и смол на отбеливающей глине методом адсорбции и направляют в ректификационную колонну для выделения боковым погоном верхней части колонны товарного бензола. Кубовый продукт колонны товарного бензола, состоящий преимущественно из толуола и других ароматических углеводородов, возвращают в качестве рециклового сырья в реактор гидродеалкилирования.

Принципиальная схема гидродеалкилирования алкилбензолов с последующим извлечением бензола приведена на рис. 3.1.1.

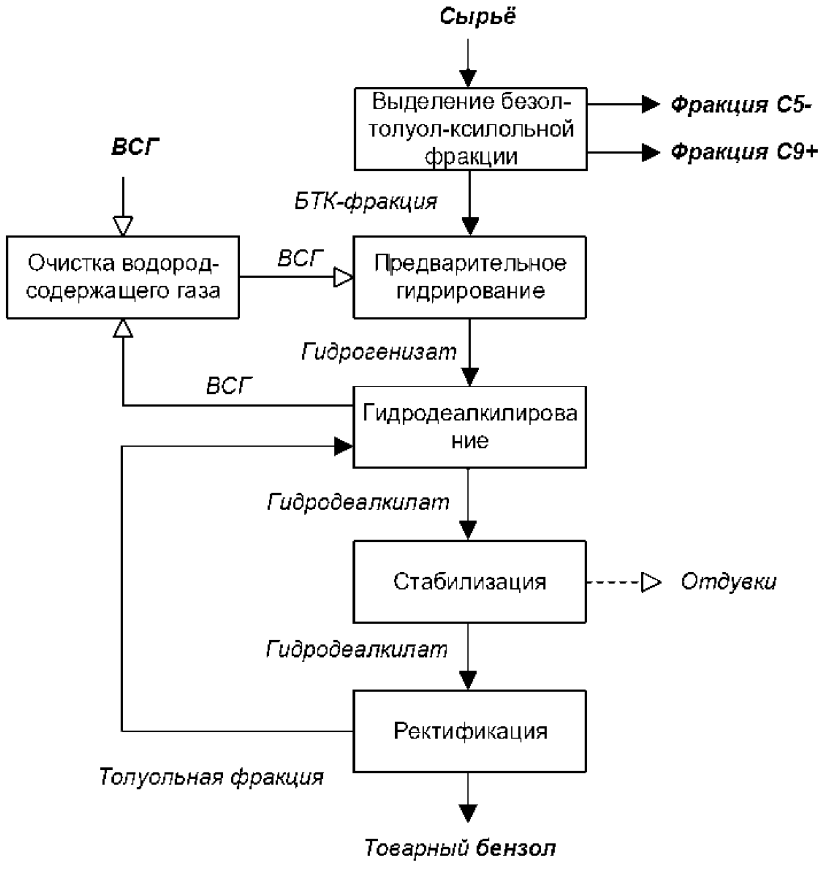


Рисунок 3.1.1 – Принципиальная схема процесса процесса гидродеалкилирования алкилбензолов

Описание технологического процесса приведено в табл. 3.1.1.

Таблица 3.1.1 – Описание технологического процесса гидродеалкилирования алкилбензолов

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Сырье (пирококонденсат)	Выделение бензол-толуол-ксилольной фракции	БТК-фракция на стадию предварительного гидрирования. Фракция С5-. Фракция С9+		Ректификационная колонна	
Свежий водородсодержащий газ. Водородсодержащий газ рецикловый со стадии предварительного гидрирования	Очистка водородсодержащего газа	Водородсодержащий газ		Адсорбер	
БТК-фракция со стадии подготовки сырья. Водородсодержащий газ	Предварительное гидрирование	Гидрогенизат. Водородсодержащий газ на стадию очистки			
Гидрогенизат. Толуольная фракция со стадии ректификации бензола	Гидродеалкилирование	Гидродеалкилат		Реактор	

Окончание таблицы 3.1.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Гидродеалкилат	Стабилизация	Гидродеалкилат	Отдувки Газ в топливную сеть	Колонна стабилизации	
Гидродеалкилат	Ректификация бензола	Товарный **бензол.** Толуольная фракция на стадию гидродеалкилирования		Ректификационная колонна	

На рис. 3.1.2 приведена принципиальная схема получения бензола из пиробензина гидродеалкилированием алкилароматических углеводородов с применением технологии экстрактивной ректификации. Данная схема включает в себя колонну экстрактивной ректификации, на которую подают стабилизированную гидрированную фракцию С6-С8, из которой верхом колонны выделяют парафиновые и нафтеновые углеводороды С6-С8. Кубовый продукт колонны экстрактивной ректификации, состоящий из растворенных в экстрагенте ароматических углеводородов, подают в колонну десорбции. Восстановленный экстрагент с куба колонны возвращают в колонну экстрактивной ректификации, а выделенные ароматические углеводороды С6-С8 направляют в колонну товарного бензола через аппараты с отбеливающей глиной. В колонне товарного бензола происходит разделение ароматических углеводородов С6-С8 и стабилизированного и очищенного от смол деалкилата на товарный бензол и ароматические углеводороды С7-С8 (толуол, кислоты и этилбензол), которые подают в реактор гидродеалкилирования. При этом, в отличие от предыдущей схемы гидродеакилирования, нет необходимости в гидрокрекинге парафиновых и нафтеновых углеводородов и затрат энергетики для нагрева балластного бензола, так как эти компоненты в питании реактора отсутствуют.

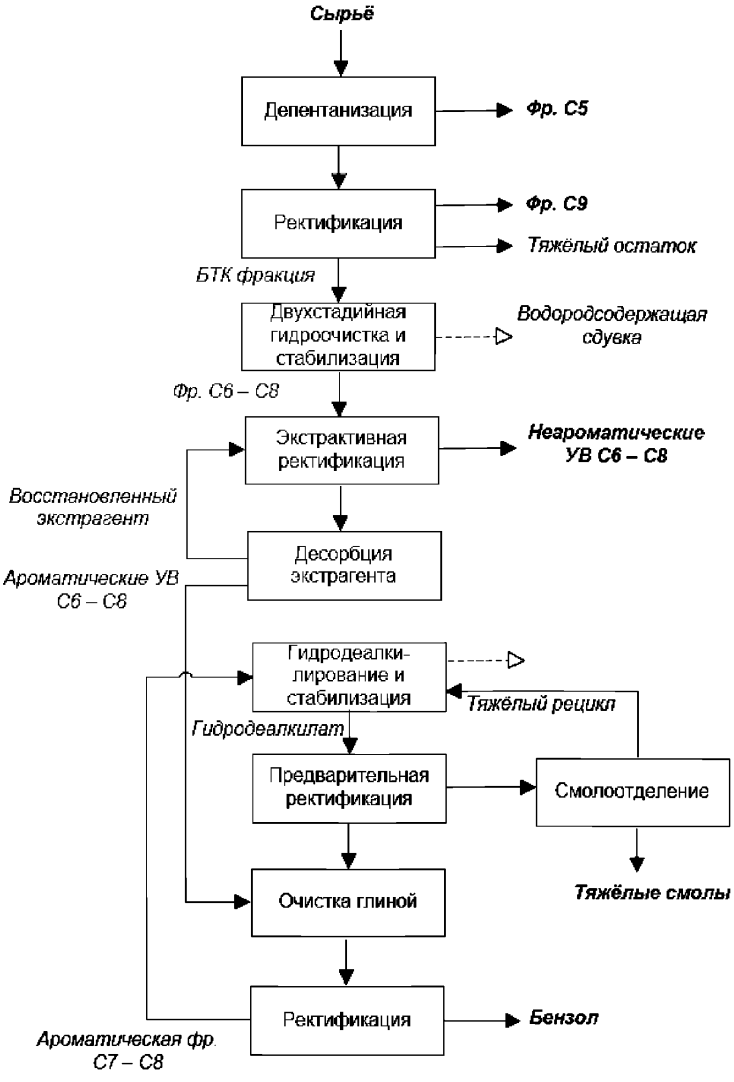


Рисунок 3.1.2 – Принципиальная схема процесса гидродеалкилирования алкилбензолов с блоком экстракции ароматических соединений

3.1.1.2. Переработка сырого бензола коксохимических заводов с гидрированием

На первой ступени сырье с высоким содержанием примесей, олефинов и диолефинов гидрируют в каскаде, состоящем из двух реакторов.

Гидрированный сырой бензол затем направляют в стабилизатор, в котором отделяются отходящие газы, содержащие в том числе и H_2S.

Стабилизированный сырой бензол затем поступает в дегептанизатор. Верхний погон, фракция C_{7-}, направляется на экстрактивную дистилляцию, где бензол и толуол в одной ступени отделяются от относительно малого количества неароматических компонентов перед их разделением на высокочистый бензол и толуол.

Обычно фракцию С8+, отводимую из куба дегептанизатора, подают в другую систему фракционирования для отгонки ксилолов и высших ароматических углеводородов.

Сырой бензол перемешивается с потоками подпиточного и рециклового водорода и проходит через систему теплообменников, совмещенных с многоступенчатым испарителем, где испаряют все сырье, за исключением тяжелых углеводородов, которые с небольшой частью углеводородов отводят из куба многоступенчатого испарителя, отделяют в колонне дистилляции и выводят из куба в виде дегтя.

Поток испаренного сырья из многоступенчатого испарителя дополнительно нагревают и направляют в предварительный реактор гидрирования, в котором конвертируют основную часть непредельных углеводородов (в основном диенов). Гидрогенизат, выходящий из предварительного реактора, перегревают и направляют в основной (главный) реактор, в котором происходит гидрирование олефинов и остальных соединений (серы, азота и кислорода). После охлаждения продукты гидрирования главного реактора направляют в сепаратор высокого давления для извлечения водорода из жидкой фазы.

Отделенный водород затем перемешивают с подпиточным водородом, компримируют и возвращают в процесс.

Продукты гидрирования из сепаратора высокого давления направляют в систему стабилизаторов. Отходящий газ, содержащий H_2S и NH_3, отделяют от продуктов гидрирования, которые, в свою очередь, направляют на стадию фракционирования и извлечения ароматических углеводородов.

Существует также технология выделения сырого бензола коксохимических заводов без стадии гидрирования. В этом случае процесс выделения и очистки бензола включает следующие стадии:

– очистку от легкокипящих и тяжелокипящих примесей методом ректификации (в трех ректификационных колоннах) с получением бензола-ректификата;

– очистку бензола-ректификата от тиофена методом экстрактивной ректификации в двух колоннах в присутствии циркулирующего экстрагента – диметилформамида (ДМФА).

Первая ректификационная колонна предназначена для отделения бензола от тяжелых примесей (главным образом, толуола, изомеров ксилола, стирола, дициклопентадиена). Во второй колонне от бензола отгоняют легкокипящие примеси (главным образом, циклопентадиен и сероуглерод). Кубовый продукт второй колонны направляют в третью ректификационную колонну, верхом которой отводят очищенный бензол с примесью тиофена, который направляют на стадию экстрактивной ректификации.

Узел экстрактивной ректификации включает в себя две ректификационные колонны, работающие при атмосферном давлении по типу «разрезной колонны», и одну вакуумную колонну десорбции тиофена.

Эта технология также может быть дополнена стадией сернокислотной очистки от

микропримесей (тиофена до 0,012% и непредельных соединений до 0,5%). Данную стадию осуществляют в реакторах с высокоскоростными мешалками, где происходит контактирование с концентрированной серной кислотой (92–95%) при температуре не более 26°С и давлении до 0,5 МПа с последующей нейтрализацией бензола водным раствором щелочи.

Непредельные соединения полностью связываются серной кислотой уже на первой ступени очистки (два реактора), а в качестве промотора реакции связывания тиофена с кислотой на второй ступени очистки (два реактора) используют уротропин. Его содержание в реакционной смеси поддерживают на уровне 0,03–0,05%. Очищенный бензол направляют на нейтрализацию водной щелочью в колонну для отмывки бензола от водорастворимых примесей, а затем в две ректификационные колонны для выделения товарного бензола.

3.1.1.3. Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного и пироконденсата без гидрирования

Принципиальная схема извлечения бензола из двух видов сырья – сырого бензола коксохимических заводов и жидких продуктов пиролиза – пироконденсата – представлена на рис. 3.1.2.

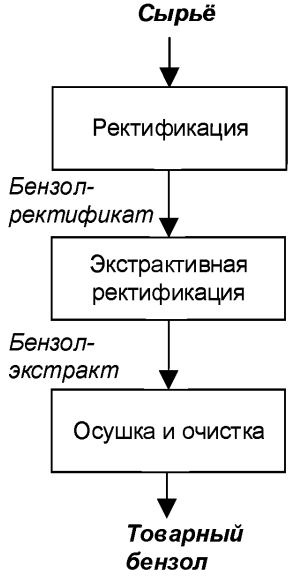


Рисунок 3.1.2. Принципиальная схема процесса извлечения бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата

Описание технологического процесса приведено в табл. 3.1.2.

Таблица 3.1.2 – Описание технологического процесса извлечения бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Сырье (бензол сырой каменноугольный / бензольная фракция пироконденсата)	Ректификация	Бензол-ректификат		Ректификационная колонна	
Бензол-ректификат	Экстрактивная ректификация	Бензол-экстракт		Колонна экстрактивной ректификации	
Бензол-экстракт	Осушка и очистка	**Товарный бензол**		Колонна	

Выделение бензола и очистка его от примесей производятся в 3 стадии:

– ректификация от тяжелокипящих и легкокипящих компонентов;

– экстрактивная ректификация от «близкокипящих» компонентов;

– кислотная очистка от непредельных углеводородов и тиофена.

Ректификацию проводят последовательно от тяжелокипящих и легкокипящих по отношению к бензолу компонентов, а затем отгоняют от дициклопентадиена, образующегося при концентрировании циклопентадиена в дистилляте.

Бензол-ректификат направляют на экстрактивную ректификацию для очистки от «близкокипящих» к бензолу компонентов в присутствии экстагента. Бензол коксохимических заводов очищают от тиофенов, бензол из пироконденсата – от непредельных (диеновых) углеводородов. Десорбцию экстрагента производят в вакуумном десорбере.

Светлые дистилляты со стадии выделения бензола используют для получения фракции ароматических углеводородов, а «тяжелую» часть направляют в топливо печное. Тиофеновую фракцию с содержанием бензола до 85% используют в качестве растворителя.

Объединенный поток бензола после экстрактивной ректификации направляют на азеотропную осушку и далее на кислотную очистку концентрированной серной кислотой. Бензол контактирует в реакторах с высокоскоростными мешалками с концентрированной серной кислотой с последующей нейтрализацией потока раствором щелочи в воде. В качестве промотора реакции используют уротропин. Отработанную кислоту выводят на узел нейтрализации либо отгружают сторонней организации для утилизации. «Кислый» бензол нейтрализуют раствором натриевой щелочи и направляют в среднюю часть

отмывной колонны, нижняя часть которой выполняет функцию отстойника. Отмывку производят технической (речной) водой. Отстоявшуюся в нижней части колонны воду выводят в ХЗК.

Отмытый бензол со смолами, нерастворимыми в воде, выводят из верхней части колонны и направляют самотеком на переиспарение и выводят на склад. Кубовый продукт, представляющий собой смолы кислотной очистки, выводят в печное топливо.

3.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве бензола

Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве бензола приведены в табл. 3.1.3.

Таблица 3.1.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве бензола

Наименование	Единицы измерения	Гидродеалкилирование алкилбензолов		Гидродеалкилирование алкилбензолов с блоком экстракции ароматических соединений		Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата	
		Расход					
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Пироконденсат или неочищенный бензин пиролиза С6+	кг/т	1638	2000	1027	1975	2850	3100
Бензол сырой каменноугольный	кг/т	–	–	–	–	1350	1480
Электроэнергия	кВт·ч/т	237,0	287,0	120	145	50	82
Теплоэнергия	Гкал/т	1,2	2,1	0,9	2,5	2,7	3,2
Топливо	т.у.т./т	0,101	0,374	–	0,886	–	–

В табл. 3.1.4, 3.1.5, 3.1.6 представлена информация по выбросам и сбросам предприятий – производителей бензола.

Таблица 3.1.4 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве бензола

Наименование загрязняющего вещества	Гидродеалкилирование алкилбензолов			Гидродеалкилирование алкилбензолов с блоком экстракции ароматических соединений			Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата		
	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бензола								
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	0,36	1,01	0,68	0,041	0,95	0,50	–	–	–
Углерода оксид (CO)	0,14	0,90	0,52	0,014	0,65	0,33	–	–	–
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	0,056	0,737	0,397	–	–	–	–	–	–
Бензол	0,013	0,23	0,12	0,15	0,55	0,35	0,14	0,21	0,18
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.									

Таблица 3.1.5 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве бензола

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Гидродеалкилирование алкилбензолов			Гидродеалкилирование алкилбензолов с блоком экстракции ароматических соединений			Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т бензола								
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Передаются в централизованную систему отведения на очистные сооружения	–	0,97	–	–	0,5	–	–	18	–
ХПК		–	9,7	–	–	5,0	–	–	27,5	–
pH, ед.		8,5	9,9	–	8,0	10,0	–	6,0	8,5	–

Таблица 3.1.6 – Отходы, образующиеся при производстве бензола

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Гидродеалкилирование алкилбензолов			Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бензола					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы неорганических кислот и их смесей (отработанная серная кислота)	2	Кислотная очистка	Передача на обезвреживание сторонней организации	–	–	–	–	59,61	–
Катализатор на основе оксида алюминия кобальтмолибденовый, отработанный	3	Регламентная замена катализатора на основе оксида алюминия молибденовый, содержащей оксид кобальта, отработанного от процесса предварительного гидрирования олефинов (непредельных углеводородов С6-С8)	Направление на афинаж	–	0,33	–	–	–	–

Продолжение таблицы 3.1.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Гидродеалкилирование алкилбензолов			Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бензола					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия активного,содержащий палладий, отработанный	3		Направление на аффинаж	–	0,11	–	–	–	–
Сорбент на основе алюмосиликата отработанный, загрязненный нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15%)	4		–	–	0,56	–	–	–	–
Цеолит отработанный при осушки воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами	5	Осушка воздуха и газов	Захоронение	–	0,38	–	–	–	–

Продолжение таблицы 3.1.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Гидродеалкилирование алкилбензолов			Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бензола					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием оксида никеля не более 11,0 % отработанный	3	Регламентная замена катализатора процесса гидрирования алкилароматических соединений стирольного типа и диеновых соединений	Захоронение/ утилизация	–	0,24	–	–	–	–
Катализатор на основе оксида алюминия молибденовый, содержащий оксид кобальта, отработанный	3		Захоронение/ утилизация	–	0,15	–	–	–	–

Окончание таблицы 3.1.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Гидродеалкилирование алкилбензолов			Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т бензола					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием хрома менее 27,0 % отработанный	3	Регламентная замена катализатора отработанного в процессе гидродеалкилирования нагретой смеси фракции углеводородов С6 - С8	Захоронение/ Утилизация/ Размещение на собственном полигоне для захоронения твёрдых неутилизируемых отходов	–	0,77	–	–	–	–
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием железа менее 2,0 % отработанный	4	Процесс адсорбции олефинов от ароматических углеводородов в глинозёмном реакторе	Захоронение/ утилизация	–	0,82	–	–	–	–
Отходы минеральных масел компрессорных	3		Вторичное использование	0,21	0,34	0,28	–	–	–

3.2. Производство этилбензола

Этилбензол (химическая формула C_8H_{10}, структурная формула ) выпускается промышленностью в виде бесцветной прозрачной жидкости. Практически весь объем производимого этилбензола используют в качестве сырья для получения стирола. В меньшей степени этилбензол применяют в качестве растворителя или для получения гидропероксида этилбензола и ацетофенона.

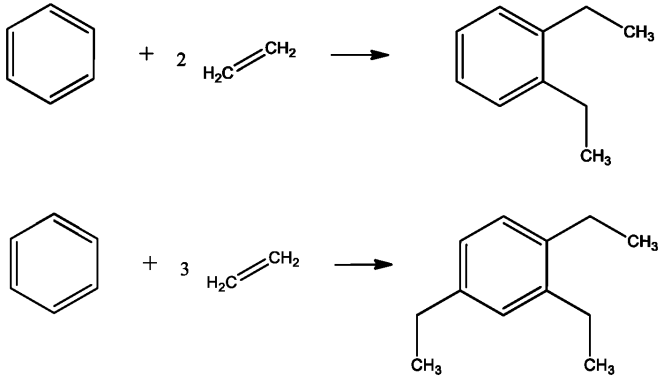
В России производят около 800 тыс. т этилбензола в год.

Этилбензол производят путем алкилирования этиленом бензола. В новых технологиях в качестве катализатора процесса используются синтетические цеолиты, хотя значительное количество этилбензола по-прежнему производится алкилированием с использованием алюмохлоридного.

В реакторе алкилирования этилен практически полностью вступает в реакцию с бензолом, образуя этилбензол.

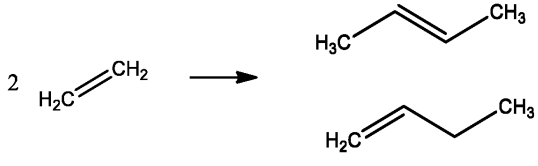
Эта реакция носит экзотермический характер, тепловой эффект равен 27,6 ккал/моль (115,556 кДж/моль).

Небольшое количество полученного этилбензола подвергается дальнейшему алкилированию с образованием совместно именуемых полиэтилбензолов (ПЭБ):

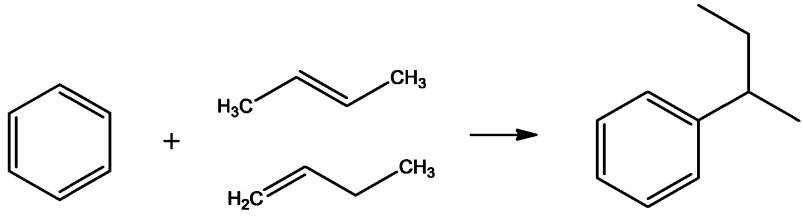


Эти побочные процессы идут также с выделением тепла, тепловой эффект каждой из реакций составляет 27,8 ккал/моль (116,393 кДж/моль).

Внутри ректора алкилирования образуются также некоторые другие побочные продукты:



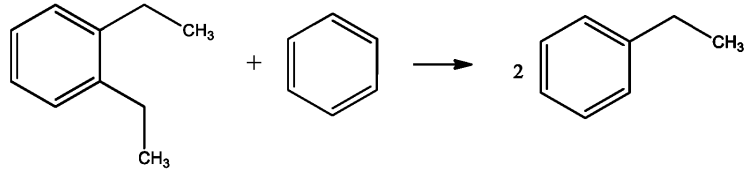
Бутен может реагировать с бензолом, образуя при этом бутилбензол:

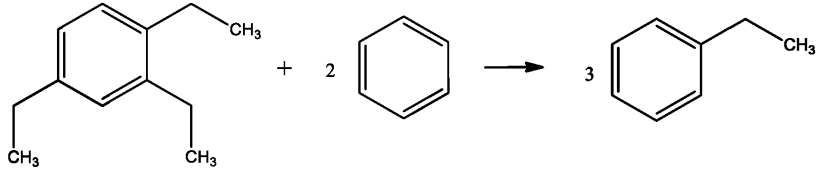


Олигомеры могут также образовывать неароматические углеводородные соединения (в основном циклопарафины), которые кипят в диапазоне рабочих температур бензола.

Кроме того, в реакторе алкилирования формируется небольшое количество тяжелых соединений, которые представлены в основном диарилалканами типа дифенилэтана, а также более глубоко алкилированными соединениями.

Ди-, триэтилбензолы и другие ПЭБ выделяют и превращают в ЭБ за счет трансалкилирования с бензолом:





3.2.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

3.2.1.1. Алкилирование бензола этиленом в присутствии алюмохлоридного катализатора

Катализатором процесса служит комплексное соединение на основе хлористого алюминия, хлористого этила. Катализаторный комплекс производят на узле приготовления каткомплекса. Для удаления влаги из бензольной шихты осуществляют азеотропную осушку на узле азеотропной осушки бензола.

Процесс алкилирования бензола этиленом проводят в алкилаторе, представляющем собой вертикальный цилиндрический аппарат с барботером в нижней части для подачи этилена. Избыточное количество тепла снимают циркулируемым катализаторным комплексом и испаряющимся бензолом, который из верхней части алкилатора

в смеси с абгазами, содержащими хлористый водород (HCl), конденсируют в конденсаторе, охлаждаемом оборотной водой. Бензольный конденсат из конденсатора самотеком поступает в алкилатор.

Реакционную массу из алкилатора, содержащую катализаторный комплекс, подают через холодильник , где охлаждают оборотной водой до температуры 40–64°С, в отстойник, представляющий собой полый цилиндрический аппарат для отстоя циркулирующего катализаторного комплекса, унесенного с реакционной массой. Отстоявшийся циркулируемый катализаторный комплекс снизу отстойника откачивают в алкилатор.

Из верхней части отстойника отстоявшуюся реакционную массу подают в смеситель на смешение с кислой водой, циркулирующей в системе разложения, где промывают водой с целью полного удаления остатков комплекса. При смешении с водой происходят отщепление хлористого алюминия от углеводородной части комплекса и его гидролиз.

В процессе производства образующуюся кислую химически загрязненную воду (ХЗВ) постоянно отводят на узел отпарки химзагрязненной воды. Кислую отпаренную воду из куба отпарной колонны после охлаждения подвергают нейтрализации. Нейтрализацию проводят щелочными стоками смежного производства или другими щелочными агентами. Далее нормативно-очищенный сток сбрасывают в коллектор ХЗК.

Отстой реакционной массы от воды производят в отстойнике, представляющем собой цилиндрический полый вертикальный аппарат. Избыточное количество воды снизу отстойника по разделу фаз самотеком сливается в сборник-отстойник. Нижний водный слой снизу отстойника рециркулирует в смеситель.

Схемой предусмотрена возможность вывода мульмы (продукта разложения водой катализаторного комплекса) – гидроокиси алюминия по уровню раздела фаз отстойника через три смотровых фонаря, расположенных на разных уровнях в подземную емкость. Мульма обычно находится на границе раздела фаз реакционной массы и воды.

Реакционная масса из верхней части отстойника самотеком поступает в промывную колонну, представляющую собой полый цилиндрический вертикальный аппарат с насадкой, где отмывается от мульмы водой.

Нижний водный слой снизу промывной колонны по уровню раздела фаз подают в смеситель и в сборник-отстойник.

Из промывной колонны реакционную массу подают в смеситель на нейтрализацию 2–10% раствором едкого натра, циркулирующим в системе нейтрализации.

Далее в отстойнике происходит отстой реакционной массы от раствора едкого натра. Для поддержания постоянной концентрации раствора едкого натра в отстойнике, представляющем собой цилиндрический полый вертикальный аппарат, подают 20% масс. раствор едкого натра в линию циркулирующего раствора едкого натра.

Нейтрализованная реакционная масса из отстойника самотеком поступает в промывную насадочную колонну, представляющую собой цилиндрический вертикальный аппарат с колосником в нижней части для загрузки насадки и распределителем воды в верхней части для подачи воды или парового конденсата на отмывку.

Отмывку реакционной массы в промывной колонне от раствора едкого натра производят паровым конденсатом. Нижний слой – химзагрязненную воду из промывной колонны – откачивают на промывку реакционной массы в промывную колонну или в сборник-отстойник.

Верхний слой – реакционная масса из колонны – самотеком поступает в отстойник, представляющий собой цилиндрический вертикальный полый аппарат для отстоя от химзагрязненной воды.

Накопившуюся химзагрязненную воду из отстойника периодически сливают в подземную емкость, а верхний слой – реакционную массу – откачивают на промежуточный склад.

Реакционную массу со склада промежуточных продуктов подают последовательно в три ректификационных колонны для выделения возвратного бензола, этилбензола, диэтилбензолов и смолы КОРЭ (кубовых остатков ректификации этилбензола). Схема и описание процесса представлены на рисунке 3.2.1 и в таблице 3.2.1 соответственно.

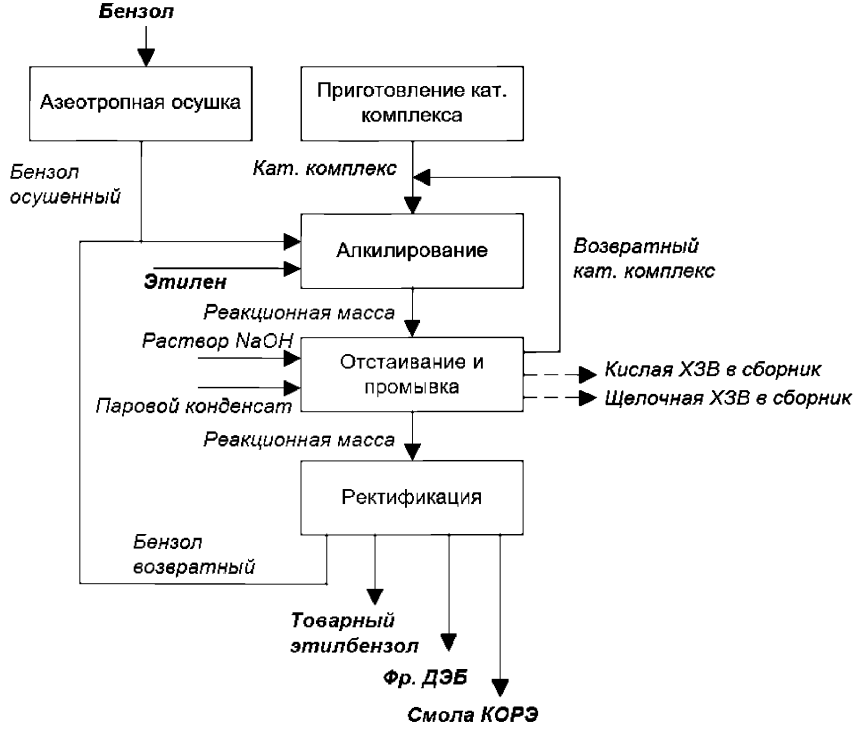


Рисунок 3.2.1 – Принципиальная схема процесса алкилирования бензола этиленом в присутствии алюмохлоридного катализатора

Таблица 3.2.1 – Описание технологического процесса алкилирования бензола этиленом

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бензол	Азеотропная осушка	Бензол осушенный			
Бензол осушенный. Бензол возвратный со стадии ректификации. Этилен. Катализаторный комплекс свежий и возвратный со стадии отстаивания и промывки	Алкилирование	Реакционная масса		Алкилатор	
Реакционная масса. Раствор едкого натра. Паровой конденсат или осветлённая вода	Отстаивание и промывка	Реакционная масса. Возвратный катализаторный комплекс на стадию алкилирования	Кислая ХЗВ в сборник. Щелочная ХЗВ в сборник	Смеситель. Отстойник. Промывная колонна	
Реакционная масса	Ректификация	Возвратный бензол на стадию алкилирования Товарный этилбензол Фракция диэтилбензолов Смола КОРЭ		Ректификационная колонна	

3.2.1.2. Алкилирование бензола этиленом в присутствии цеолитов

На рис. 3.2.2 представлена принципиальная технологическая схема производства этилбензола на цеолитсодержащих катализаторах, включающая три основных стадии: алкилирование, трансалкилирование и ректификацию.

В реакторе в присутствии цеолитсодержащего катализатора протекает реакция алкилирования бензола этиленом при температуре 220–450 °С и давлении 1,7–3,7 МПа с образованием этилбензола и полиалкилбензолов. Алкилирующая секция состоит из алкилационного реактора с шестью слоями катализатора и реакционного защитного слоя, который защищает слои катализатора, размещенного в реакторе, от отравления остаточными азотистыми соединениями, присутствующими в сырье. Сырьевой этилен обрабатывают адсорбентом и подают на каждый из слоев реактора алкилационного реактора.

На стадии трансалкилирования полиалкилбензолы, образованные в алкилирующей секции, взаимодействуют с бензолом с образованием этилбензола. Дистиллят колонны извлечения полиалкилбензолов смешивают с бензолом, подогретым за счет потоков алкилационного реактора, после чего направляют в нижнюю часть трансалкилационного реактора.

Стадия ректификации включает четыре ректификационные колонны, предназначенные для извлечения непрореагировавшего бензола, очистки товарного этилбензола, извлечения полиалкилбензолов и отвода легких фракций из установки. На бензольной колонне отделяют непрореагировавший бензол из выходных потоков алкилаторного и трансалкилаторного реакторов. Управление ее работой осуществляют так, чтобы ограничить содержание бензола в кубовых остатках, а этилбензола – в дистилляте.

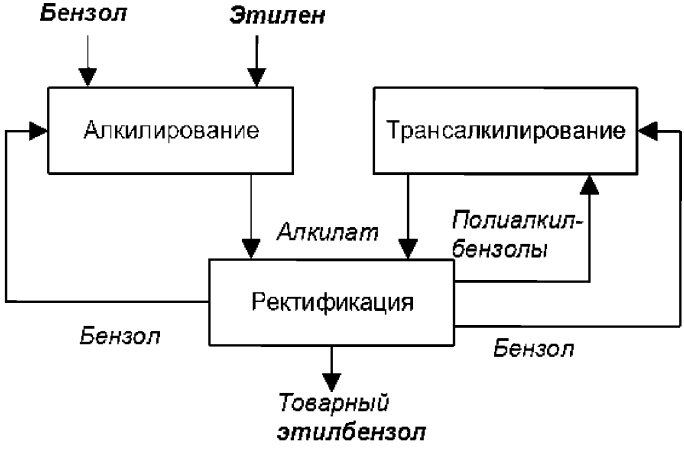


Рисунок 3.2.2 – Принципиальная схема процесса алкилирования бензола этиленом

Описание технологического процесса приведено в табл. 3.2.2.

Таблица 3.2.2 – Описание технологического процесса алкилирования бензола этиленом

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бензол. Этилен. Бензол со стадии ректификации	Алкилирование	Алкилат на ректификацию		Реактор	
Полиалкилбензолы со стадии ректификации. Бензол со стадии ректификации	Трансалкилирование	Алкилат на ректификацию		Реактор	
Алкилат со стадий алкилирования и трансалкилирования	Ректификация	Товарный **этилбензол.** Бензол на стадию алкилирования и трансалкилирования Полиалкилбензолы на стадию трансалкилирования	Легкие фракции на сжигание	Ректификационная колонна	

3.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве этилбензола

Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве этилбензола приведены в табл. 3.2.3.

В табл. 3.2.4, 3.2.5, 3.2.6 представлена информация по выбросам, сбросам и отходам предприятий – производителей этилбензола.

Таблица 3.2.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве этилбензола

Наименование	Единицы измерения	Алкилирование бензола этиленом на алюмохлоридном катализаторе		Алкилирование бензола этиленом на цеолитном катализаторе	
		Расход			
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Бензол	кг/т	–	753	738	802
Этилен	кг/т	–	272	265	301
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	27,8	30,5	64,0
Теплоэнергия	Гкал/т	–	0,830	0,035	0,760

Таблица 3.2.4 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве этилбензола

Наименование загрязняющего вещества	Алкилирование бензола этиленом на алюмохлоридном катализаторе			Алкилирование бензола этиленом на цеолитном катализаторе		
	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т этилбензола					
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	–	–	0,0005	0,25	0,12
Углерода оксид (CO)	–	–	–	0,0002	0,11	0,05
Этилен	–	–	–	0,030	0,033	0,031
Бензол	–	0,15	–	0,010	0,16	0,083
Этилбензол	–	0,077	–	0,0031	0,059	0,031
Диэтилбензол	–	0,041	–	–	0,0026	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.						

Таблица 3.2.5 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве этилбензола

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Алкилирование бензола этиленом на алюмохлоридном катализаторе			Алкилирование бензола этиленом на цеолитном катализаторе		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т этилбензола					
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Сточные воды отводятся на узел отпарки с последующей нейтрализацией и направлением на биологические очистные сооружения	–	–	–	0,0011	0,011	0,0059
ХПК		0,01	0,15	0,08	–	0,017	–
Этилбензол		0,0025	0,02	0,011	0,0007	0,046	0,023

Таблица 3.2.6 – Отходы, образующиеся при производстве этилбензола

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Алкилирование бензола этиленом на алюмохлоридном катализаторе			Алкилирование бензола этиленом на цеолитном катализаторе		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т этилбензола					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Цеолит отработанный при осушке воздуха и газов, не загрязненный опасными веществами	5		Захоронение	–	–	–	–	0,12	–
Катализатор на основе цеолита с содержанием цинка менее 4,0% отработанный	4	Реактора алкилирования	Обработка, сортировка	–	–	–	–	0,19	–

Окончание таблицы 3.2.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Алкилирование бензола этиленом на алюмохлоридном катализаторе			Алкилирование бензола этиленом на цеолитном катализаторе		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т этилбензола					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы производства стирола (шлам от зачистки оборудования)	3		Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	0,016	–	–	–	–
Керамические изделия прочие, утратившие потребительские свойства незагрязненные	5		Передача сторонней организации на утилизацию	–	0,0013	–	–	–	–

3.3. Производство стирола

Стирол (химическая формула C_8H_8, структурная формула ) выпускается промышленностью в виде бесцветной жидкости со слабым специфическим запахом, нерастворимой в воде. В основном стирол используется в качестве сырья для производства полистирола, в том числе вспененного, а также в производстве сополимеров акрилонитрил-бутадиен-стирола и стирол-акрилонитрила, бутадиен-стирольных каучуков, эластичных термопластов и прочих продуктов.

На российских предприятиях производство стирола реализовано по двум принципиально разным способам:

– дегидрирование этилбензола;

– совместное производство стирола и оксида пропилена.

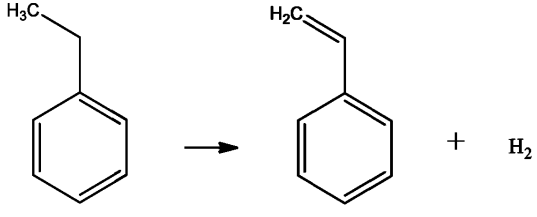
Объем производства стирола в 2017 году составил 960 тыс. т.

Дегидрирование этилбензола

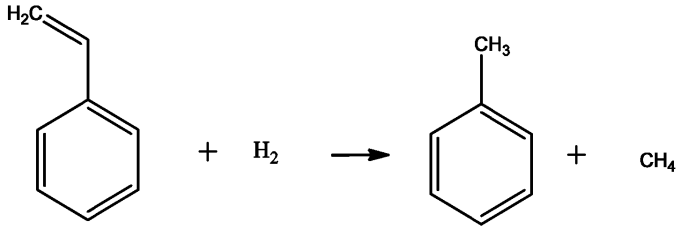
В качестве катализаторов дегидрирования применяют системы на основе оксидов железа. Реакция дегидрирования – эндотермическая (тепловой эффект реакции дегидрирования – 30 ккал/моль) и обратимая, поэтому высокая температура способствует ее протеканию. Реакцию проводят при температурах от 550 до 650°С и давлении от 0,35 до 2 кгс/см^2 абс. Повышению конверсии способствует снижение исходного парциального давления, поэтому этилбензол разбавляют инертным веществом, например, водяным паром (обычно массовое соотношение пара и этилбензольной шихты составляет от 2:1 до 3,5:1).

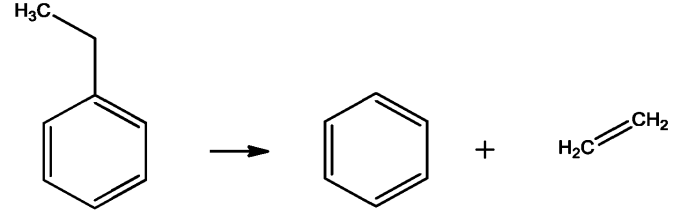
При таких условиях протекают следующие реакции:

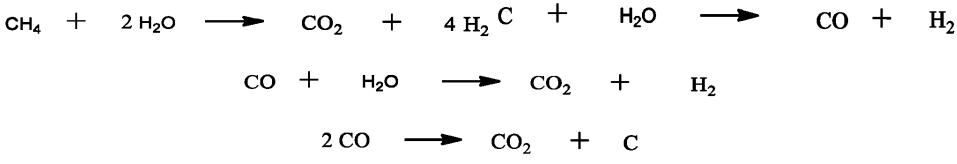
Основная реакция:



Побочные реакции:



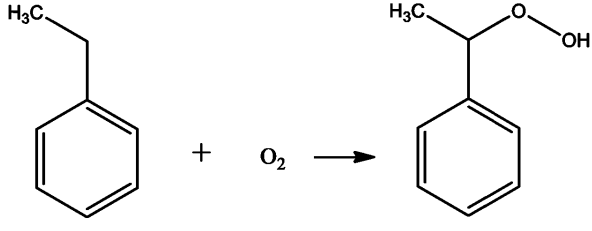




Кроме бензола, толуола, метана, водорода, образуется ряд высококипящих продуктов за счет конденсации ароматических соединений.

Способ совместного производства стирола и оксида пропилена

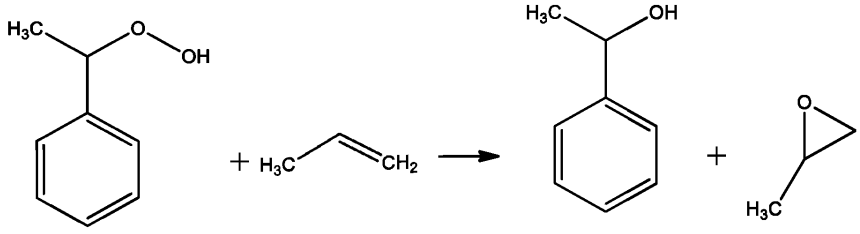
Технология совместного получения стирола и пропиленоксида включает три основные стадии. Первая из них состоит в синтезе гидропероксида этилбензола окислением этилбензола воздухом (при давлении ~ 0,4 МПа и температуре ~ 150°С) в каскаде реакторов колонного типа с последующим концентрированием с 10 до 25%:



В качестве побочных продуктов на этой стадии образуются ацетофенон и метилфенилкарбинол. Окисление ведут до накопления в реакционной смеси ~ 10% гидропероксида.

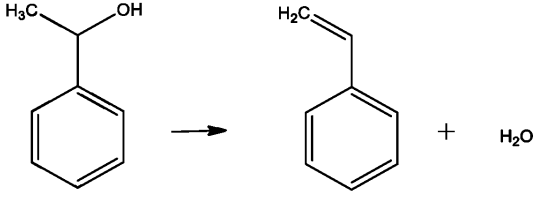
Вторая стадия – жидкофазное эпоксидирование пропилена в присутствии гомо-

генного или гетерогенного катализатора (чаще всего на основе молибдена) с образованием метилфенилкарбинола:



Жидкофазный процесс проводят при 80–130°С и давлении 1,6–6,5 МПа, а в качестве катализатора используют нафтенат молибдена. Степень превращения гидропероксида этилбензола достигает 90%. Селективность образования пропиленоксида ~ 92%.

На третьей стадии осуществляют дегидратацию метилфенилкарбинола в стирол:



Катализатором процесса дегидратации метилфенилкарбинола служит активный оксид алюминия.

Конверсия метилфенилкарбинола составляет 90%. Селективность по стиролу – 96÷97%.

3.3.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

3.3.1.1. Дегидрирование этилбензола в стирол

Принципиальная технологическая схема производства стирола дегидрированием этилбензола представлена на рис. 3.3.1.

Описание технологического процесса приведено в табл. 3.3.1.

Таблица 3.3.1 – Описание технологического процесса дегидрирования этилбензола

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Этилбензол. **Этилбензол возвратный со стадии ректификации** Топливный газ	Дегидрирование этилбензола	Углеводородный конденсат	Абгаз на сжигание	Пароперегревательная печь. Реактор	
Углеводородный конденсат	Ректификация	**Стирол** товарный. **Бензол-толуольная фракция.** **Бензол возвратный на производство этилбензола.** Этилбензол возвратный на стадию дегидрирования. Кубовый остаток		Ректификационная колонна	

Подогретую в теплообменнике этилбензольную шихту, представляющую собой смесь этилбензола-ректификата и возвратного этилбензола, подают в испаритель и далее в смеси с перегретым водяным паром в реактор, где при температуре 560–630°С осуществляется реакция дегидрирования с образованием контактного газа. Контактный газ из реактора направляют в котел-утилизатор, где часть его тепла используется для получения вторичного водяного пара, и далее в пенный аппарат для охлаждения до очистки от катализаторной пыли.

Контактный газ после пенного аппарата конденсируют оборотной водой в конденсаторах и холодильниках и сливают в емкость. В емкости происходит разделение конденсата на углеводородный и водный слои. Углеводородный слой из емкости подают на ректификацию, водный конденсат из емкости направляют в пенный аппарат.

Для предотвращения полимеризации стирола на стадиях его выделения предусмотрено ингибирование контактного газа и углеводородного конденсата ингибитором,

который подают в конденсатор и коллектор после пенного аппарата.

Ректификацию углеводородного слоя проводят с последовательным выделением бензол-толуол-этилбензольной фракции и стирола-сырца, стирола-ректификата (основного товарного продукта) и кубовых остатков ректификации стирола (КОРСа), бензол-толуольной фракции (бентола) и возвратного этилбензола.

Для предотвращения полимеризации стирола-ректификата применяют ингибитор пара-трет-бутилпирокатехин.

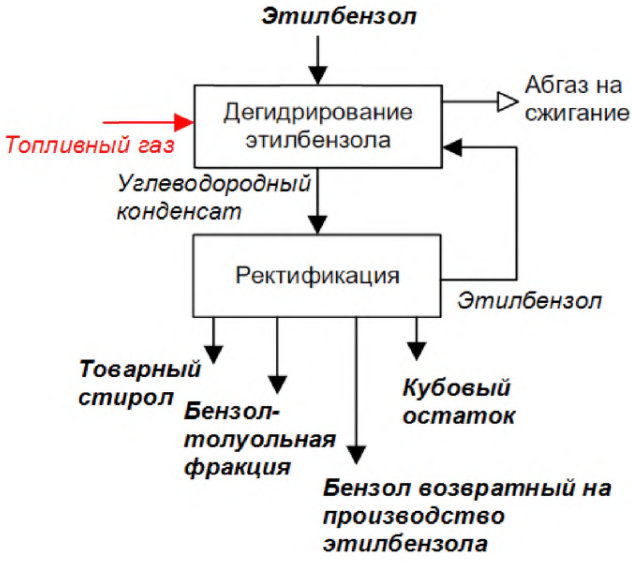


Рисунок 3.3.1 – Принципиальная схема процесса дегидрирования этилбензола

3.3.1.2. Способ совместного получения стирола и оксида пропилена

Принципиальная технологическая схема совместного производства стирола и пропиленоксида представлена на рис. 3.3.2.

Процесс окисления этилбензола кислородом воздуха до гидропероксида этилбензола осуществляют в каскаде реакторов барботажного типа, каждый из которых представляет собой полый аппарат с внутренним змеевиком. Этилбензольную шихту подают в верхнюю часть реактора, воздух – в нижнюю часть реактора.

Раствор гидропероксида смешивают со свежим молибденовым катализатором, рециркулирующими тяжелыми продуктами со стадии разделения, содержащими катализатор, и с избытком пропилена. Полученную смесь направляют в реакционный узел. Эпоксидирование проводят при 100 ÷ 110°С и давлении 2,5 ÷ 3 МПа, необходимом для поддержания смеси в жидком состоянии. Чтобы достичь более полной конверсии гидропероксида при высокой удельной производительности и безопасных условиях работы, выполняют реакционный узел в виде каскада из нескольких реакторов с мешалками,

охлаждаемых водой.

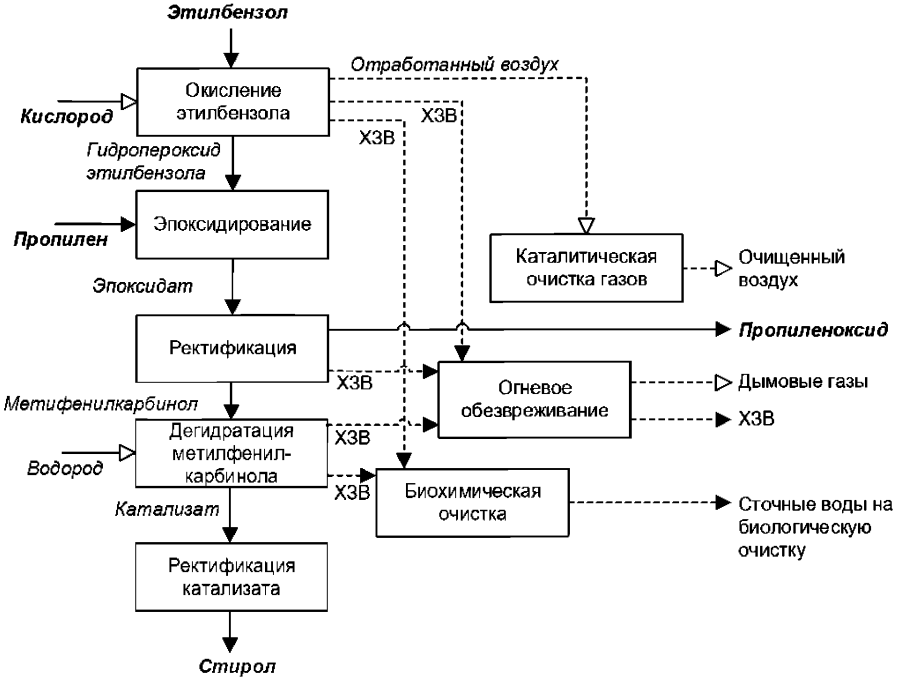


Рисунок 3.3.2. Принципиальная схема процесса совместного получения пропиленоксида и стирола

Продукты реакции направляют в колонну, где отгоняется наиболее летучий пропилен, возвращаемый на эпоксидирование. Затем в колонне в виде дистиллята получают оксид пропилена, а кубовый остаток перегоняют в вакуумной колонне, отделяя тяжелый остаток, содержащий катализатор. Часть тяжелого остатка возвращают на эпоксидирование, а остальное сжигают или подают на регенерацию катализатора. Дистиллят колонны состоит главным образом из этилбензола, метилфенилкарбинола и ацетофенона.

Из этой смеси после нейтрализации щелочью вначале отгоняют в колонне наиболее летучий этилбензол, который рециркулируют на синтез гидропероксида. Кубовый остаток колонны поступает в испаритель, где метилфенилкарбинол и ацетофенон в токе перегретого водяного пара испаряются и отделяются от смол. Смесь паров, подогретая в теплообменнике до 300 °С, последовательно проходит два адиабатических реактора, заполненных гетерогенным катализатором кислотного типа (активный оксид алюминия), где метилфенилкарбинол подвергается дегидратации. Поскольку реакция дегидратации эндотермична, смесь, охладившуюся после первого реактора, подогревают паром в теплообменнике. Суммарная степень конверсии метилфенилкарбинола при дегидратации составляет 90%.

Полученные пары охлаждают и конденсируют в холодильнике, после чего водный слой отделяют от органического в сепараторе. Вода вновь идет на получение пара-разбавителя, чем создается система замкнутого водооборота. Органический слой содержит стирол, ацетофенон и не превращенный метилфенилкарбинол. Из этой смеси в колонне отгоняют стирол, который дополнительно очищают с получением продукта мономерной чистоты (на схеме не показано). В кубе колонны остаются ацетофенон и остатки метилфенилкарбинола, которые направляют на установку гидрирования, где ацетофенон превращается в метилфенилкарбинол. Процесс гидрирования ацетофенона в метилфенилкарбинол осуществляют при 153÷183°С и 2,45÷4,805 МПа (25÷49 кгс/см^2) в присутствии медно-хромбариевого катализатора. Гидрирование ацетофенона водородом происходит в суспензии катализатора.

В процессе совместного производства стирола и оксида пропилена образуются химзагрязненные стоки и жидкие отходы. Часть химзагрязненных стоков (высокотоксичные) и жидкие отходы направляются на установку огневого обезвреживания жидких отходов и загрязненных углеводородами сточных вод. Обезвреживание осуществляется в циклонных реакторах. Установка состоит из трех систем. Две системы – работающие, одна находится в резерве или в ремонте. Кубовые отходы с производства поступают в емкости отстоя, где происходят отстой и разделение сточных вод на углеводороды и воду. Сточная вода подается через форсунки в среднюю часть циклонного реактора, в котором происходит разложение органической части жидких отходов на элементы их окисления кислородом воздуха. Процесс огневого обезвреживания заканчивается в камере дожига при температуре 800–1050°С.

Часть химзагрязненных стоков направляется на установку биохимической очистки сточных вод на адаптированной иммобилизованной микрофлоре на очистку от органических соединений. Биохимическая очистка сточных вод представляет собой процесс окисления сточных вод специально селекционированным микробным комплексом в биореакторе с возвратом биомассы флотацией.

Процесс биохимической очистки сточных вод включает следующие стадии:

– усреднение состава и корректировка температуры химзагрязненной воды;

– прием реагентов: 25-процентной аммиачной воды, 92-процентной серной кислоты и приготовление 10-процентного раствора триполифосфата натрия;

– введение в сточную воду биогенных добавок;

– корректировка значения pH в биореакторе подачей 92-процентной серной кислоты в сточную воду;

– биохимочистка стока в биореакторе при непрерывной аэрации воздухом и циркуляции бактериальной суспензии;

– отделение бактериальной суспензии во флотаторе, расположенном в центре биореактора;

– отвод очищенной воды из биореактора с нижней части флотатора;

– удаление отработанного воздуха и подача его на обезвреживание.

Описание технологического процесса приведено в табл. 3.3.2.

Таблица 3.3.2 – Описание технологического процесса совместного получения пропиленоксида и стирола

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Этилбензол. Кислород	Окисление этилбензола	Гидропероксид этилбензола	Отработанный воздух на стадию каталитической очистки. ХЗВ на биохимическую очистку. ХЗВ на огневое обезвреживание	Реактор барботажного типа	
Пропилен. Гидропероксид этилбензола	Эпоксидирование пропилена гидропероксидом этилбензола	Эпоксидат		Реактор	
Эпоксидат	Ректификация эпоксидата на легкие и тяжелые фракции	**Пропиленоксид.** Метифенилкарбинол	ХЗВ на огневое обезвреживание	Ректификационная колонна	
Метифенилкарбинол. Водород	Дегидратация метилфенилкарбинола	Катализат	ХЗВ на биохимическую очистку. ХЗВ на огневое обезвреживание	Адиабатический реактор	
Катализат	Ректификация катализата	**Стирол**		Ректификационная колонна	
Отработанный воздух со стадии окисления этилбензола	Каталитическая очистка газов		Очищенный воздух		Реактор
Топливный газ ХЗВ	Огневое обезвреживание жидких отходов и загрязненных углеводородами сточных вод		Дымовые газы, ХЗВ		Циклонный реактор
ХЗВ	Биохимическая очистка сточных вод на адаптированной иммобилизованной микрофлоре		Сточные воды на биологическую очистку		Биореактор

3.3.2. Текущие уровни эмиссии в окружающую среду

Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве приведены в табл. 3.3.3.

В табл. 3.3.4–3.3.6 представлена информация по выбросам, сбросам и отходам предприятий-производителей.

Таблица 3.3.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве стирола

Наименование	Единицы измерения	Дегидрирование этилбензола		Технология совместного получения пропиленоксида и стирола	
		Расход на тонну стирола		Расход на тонну стирола	
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Этилбензол	кг/т	1064	1188	–	1173
Электроэнергия	кВт·ч/т	101,4	156,7	–	395,8
Теплоэнергия	Гкал/т	3,36	4,76	–	6,83

Таблица 3.3.4 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве стирола

Наименование загрязняющего вещества	Дегидрирование этилбензола			Технология совместного получения пропиленоксида и стирола		
	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т стирола			Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т стирола и пропиленоксида		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	0,0004	1,28	0,54	–	0,34	–
Аммиак	0,0039	0,012	0,0079	–	0,023	–
Углерода оксид (CO)	0,0028	0,40	0,19	–	1,29	–
Бензол	0,0013	0,0083	0,0059	–	0,027	–
Этилбензол	0,0063	0,083	0,045	–	0,38	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.						

Таблица 3.3.5 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве стирола

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Дегидрирование этилбензола			Технология совместного получения пропиленоксида и стирола		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т стирола			Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т стирола и пропиленоксида		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Сточные воды отводятся на узел отпарки или на сжигание и биохимическую очистку; далее на биологические очистные сооружения	0,011	0,022	0,017	–	–	–
ХПК		0,072	1,67	0,90	1,92	5,97	3,94
Этилбензол		0,0009	0,23	0,075	0,0037	0,046	0,024
Этенилбензол (стирол)		0,0007	0,34	0,094	0,0067	0,047	0,027
pH, ед.		6,5	10	–	6,5	10	–

Таблица 3.3.6 – Отходы, образующиеся при производстве стирола

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Дегидрирование этилбензола			Технология совместного получения пропиленоксида и стирола		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т стирола			Масса образующихся отходов производства, кг/т стирола и пропиленоксида		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор железосодержащий отработанный	4		Захоронение на полигоне промышленных отходов или вторичное использование в качестве лома черных металлов	0,77	0,85	0,81	–	–	–
Отработанный катализатор на основе оксида железа, содержащий хром (III)	3		Захоронение на полигоне промышленных отходов	0,65	1,06	0,85	–	–	–
Изделия форфоровые и корундовые технические отработанные незагрязненнные	4		Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	0,20	–	–	–	–

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Дегидрирование этилбензола			Технология совместного получения пропиленоксида и стирола		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т стирола			Масса образующихся отходов производства, кг/т стирола и пропиленоксида		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы производства основных органических химических веществ прочих (шлам катализатора молибденсодержащий)	3		Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	–	–	–	0,012	–
Отходы производства углеводородов и их производных (пропионовый альдегид)	2		Сжигание в качестве топлива	–	–	–	4,00	4,71	4,35
Отходы производства стирола (легколетучая фракция тяжелой фракции эпоксидата)	3		Сжигание в качестве топлива	–	–	–	5,08	2,55	3,82
Отходы производства углеводородов ароматических с одним бензольным кольцом (бензальдегидная фракция)	3		Сжигание в качестве топлива	–	–	–	0,83	8,44	4,63
Отходы производства стирола (тяжелый остаток от роторно-пленочного испарителя)	3		Сжигание в качестве топлива	–	–	–	7,97	52,97	30,47
Отходы производства стирола (смола роторно-пленочного испарителя МФК)	3		Сжигание в качестве топлива	–	–	–	1,10	10,59	5,85

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Дегидрирование этилбензола			Технология совместного получения пропиленоксида и стирола		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т стирола			Масса образующихся отходов производства, кг/т стирола и пропиленоксида		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы производства стирола (смола роторно-пленочного испарителя)	3		Сжигание в качестве топлива	–	–	–	2,62	24,13	13,38
Отходы производства стирола (кубовый остаток выпарного аппарата)	3		Сжигание в качестве топлива	–	–	–	0,30	0,51	0,40
Смесь отходов биохимической очистки сточных вод производств органического синтеза с осадками механической и биологической очистки смеси производственных и хозяйственно-бытовых сточных вод	4		Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	–	–		0,020	–
Катализатор на основе оксида алюминия, содержащий платину, отработанный	3		Передача сторонней организации	–	–	–	–	0,0079	–
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием железа менее 2,0% отработанный	4		Захоронение на полигоне промышленных отходов	–	–	–	–	0,15	–

Окончание таблицы 3.3.6

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Дегидрирование этилбензола			Технология совместного получения пропиленоксида и стирола		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т стирола			Масса образующихся отходов производства, кг/т стирола и пропиленоксида		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Шлам очистки емкостей и трубопроводов от нефти и нефтепродуктов	3	Зачистка и промывка оборудования для хранения, транспортирования и обработки нефти и нефтепродуктов	Обезвреживание, хранение в шламонакопителе	0,060	0,12	0,086	0,12	1,38	1,49
Отходы производства стирола (шлам от зачистки оборудования)			Захоронение на полигоне	–	0,05	–	–	–	–

3.4. Производство кумола

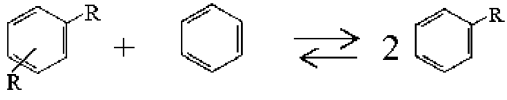
Кумол (изопропилбензол, 2-фенилпропан, химическая формула $C_6H_5CH(CH_3)_2$, структурная формула ) выпускается промышленностью в виде бесцветной прозрачной жидкости. Кумол используют в основном для синтеза фенола, ацетона и альфа-метилстирола. В России производится примерно 600 000 тонн кумола в год.

Промышленным методом получения кумола является алкилирование бензола пропиленом в присутствии катализатора:

$C_6H_6 + CH_3CH=CH_2 \rightarrow C_6H_5–CH(CH_3)_2$

Катализаторами процесса алкилирования могут служить протонные и апротонные кислоты: серная и фосфорная кислоты; фосфорная кислота, нанесенная на носитель; хлорид алюминия и фторид бора; фтороводородная кислота; цеолиты.

Использование твердых катализаторов значительно упрощает технологию подготовки сырья и переработку реакционной массы: отпадает необходимость осушки сырья и стадии удаления катализатора. Применение хлорида алюминия, несмотря на то, что связано с рядом технологических трудностей (сушка сырья, образование HCl и хлоридов при промывке и нейтрализации алкилата), позволяет обеспечить более высокую селективность алкилирования за счет обратимой реакции переалкилирования полиалкилбензолов в присутствии бензола:



Вследствие этого при использовании хлорида алюминия не только уменьшается выход полиалкилпроизводных, но и оказывается возможным перевод в моноалкилбензолы образующихся ди- и полиалкилбензолов.

В последнее время в России внедряются процессы в реакторе с неподвижным слоем цеолитных катализаторов (β-цеолит, H-Z-Y, MCM-22, Englehard F-24), которые осуществляют при температуре от 130 до 180°С и давлении от 15 до 30 атм.

Как и $AlCl_3$, цеолиты являются достаточно активными, чтобы катализировать реакцию переалкилирования полиалкилбензолов в кумол. Это позволяет в отдельном реакторе конвертировать полиалкилбензолы в дополнительное количество кумола. В целом селективность превращения бензола в кумол достаточно высока и колеблется от 99,7% до почти стехиометрического, в зависимости от характера цеолита. Чистота продукта достигает 99,97%.

Немаловажным преимуществом использования цеолитных катализаторов является то, что они легко подвергаются регенерации и могут быть использованы в течение

нескольких циклов. Таким образом, проблемы удаления отходов, связанные с использованием фосфорной кислоты на носителе и $AlCl_3$, в этом случае отпадают.

3.4.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

3.4.1.1. Алкилирование бензола пропиленом в присутствии $AlCl_3$

Процесс получения изопропилбензола состоит из следующих стадий:

- азеотропной осушки бензола на узле ректификации;
- приготовления катализаторного комплекса;
- алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия;
- разложения катализаторного комплекса,нейтрализации и депропанизации реакционной массы разложения.

Азеотропную осушку бензола осуществляют в ректификационной колонне при температуре верха 70°С, куба не более 100°С при атмосферном давлении. Осушенный бензол передают на узел алкилирования и узел приготовления катализаторного комплекса. Приготовление катализаторного комплекса производится по непрерывной схеме в реакторах с мешалками, куда подают осушенный бензол и полиалкилбензолы с узла ректификации, воду и хлористый алюминий. Приготовленный катализаторный комплекс передают на алкилирование. Кислые отдувки с реакторов очищают полиалкилбензолами и нейтрализуют 10-процентным раствором NaOH в скрубберах.

Пропилен очищают от примесей в блоке очистки пропилена на адсорбентах и далее подают на стадию алкилирования. Алкилирование бензола пропиленом проводят при температуре 130 °С, давлении до 0,4 МПа в работающих последовательно алкилаторах, куда подают осушенный бензол, катализаторный комплекс, фракцию полиалкилбензолов и пропилен (пропиленовую фракцию).

При алкилировании образуется реакционная масса, состоящая из бензола, изопропилбензола (с содержанием ИПБ 27–30 %), этилбензола, бутилбензола, полиалкилбензолов и полиалкилбензольной смолы. Реакционную массу после охлаждения подают на узел разложения катализаторного комплекса и улавливания бензола из абгазов.

Разложение катализатора происходит под влиянием воды. Реакционную массу промывают водой и нейтрализуют щелочью. Нейтральную реакционную массу после отстоя от воды и гидроксида алюминия направляют на ректификацию. Гидроксохлористый алюминий отгружают потребителю, загрязненную воду подают на нейтрализацию и очистку. Очистку воды осуществляют острым паром в нейтральной и слабощелочной среде. При переработке низкоконцентрированного пропилена предусмотрена депропанизация реакционной массы алкилирования. Насыщенные бензолом абгазы с узла алкилирования и отдувки с узла разложения очищают полиалкилбензолами и нейтрализуют10-процентным раствором NaOH.

Реакционную массу подают в систему ректификационного разделения для выделения из нее отдельных компонентов: бензола, изопропилбензола и этилбензольной

фракции, бутилбензольной фракции, полиалкилбензольной смолы и полиалкилбензолов. Изопропилбензол направляют на производство фенола и ацетона.

Содержащие бензол отдувки после конденсаторов колонн направляют на очистку полиалкилбензолами в насадочный абсорбер.

Принципиальная схема процесса приведена на рисунке 3.4.1

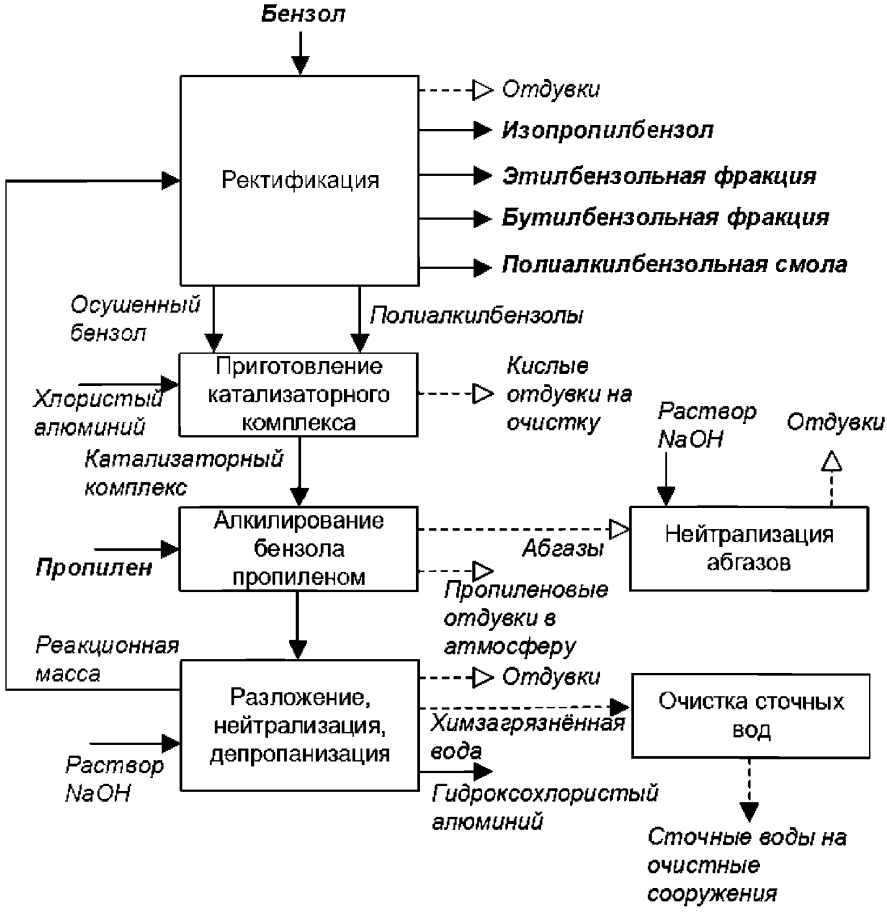


Рисунок 3.4.1 – Принципиальная схема процесса алкилирования бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе

Описание технологического процесса приведено в табл. 3.4.1.

Таблица 3.4.1 – Описание технологического процесса алкилирования бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бензол свежий. Реакционная масса со стадии разложения, нейтрализации, депропанизации	Ректификация	Осушенный бензол на стадию приготовления катализаторного комплекса. Полиалкилбензолы на стадию приготовления катализаторного комплекса. **Изопропилбензол. Этилбензольная фракция. Бутилбензольная фракция. Полиалкилбензольная смола**	Отдувки	Ректификационная колонна	
Бензол осушенный со стадии ректификации. Полиалкилбензолы со стадии ректификации. Хлористый алюминий	Приготовление катализаторного комплекса	Катализаторный комплекс	Кислые отдувки на очистку	Реактор с мешалкой	Скруббер
Пропилен. Катализаторный комплекс	Алкилирование бензола пропиленом	Реакционная масса	Пропиленовые отдувки в атмосферу. Абгазы на нейтрализацию	Реактор	

Окончание таблицы 3.4.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Реакционная масса. Раствор NaOH	Разложение, нейтрализация, депропанизация	Реакционная масса на стадию ректификации. Гидроксохлористый алюминий	Химзагрязненная вода на очистку. Отдувки		
Химзагрязненная вода со стадии разложения, нейтрализации, депропанизации	Очистка сточных вод		Сточные воды на очистные сооружения		
Абгазы со стадии алкилирования. Раствор NaOH	Нейтрализация абгазов		Отдувки		Скруббер Абсорбер

3.4.1.2. Алкилирование бензола пропиленом в присутствии цеолитов

На рис. 3.4.2 приведена принципиальная технологическая схема процесса алкилирования бензола пропиленом на цеолитном катализаторе. В этом варианте один реактор выполняет роль алкилатора, а в другом реакторе осуществляют процесс трансалкилирования. Алкилирование проводят при высоких скоростях подачи жидкого сырья (15–25 $ч^{-1}$), мольном соотношении бензола и пропилена (7-8):1, температурах: на входе в реактор – 210–215°С и 250–255°С – на выходе из реактора.

Продукты алкилирования перед подачей их в реактор трансалкилирования изотермического типа охлаждаются в холодильнике 7 до 220°С. Катализатор при этом не дезактивируется, так как не контактирует с пропиленом. Затем их направляют в депропанизатор для отделения прежде всего пропана, содержащегося в пропан-пропиленовой фракции. Кубовый продукт аппарата направляют в колонну для отделения непрореагировавшего бензола. Последний возвращают в реактор. Кубовый продукт колонны направляют в колонну, где из него выделяют целевой продукт – изопропилензол. В качестве промежуточного продукта в колонне выделяют диизопропилбензолы, которые направляют в реактор. В качестве кубового продукта в колонне выводят полиалкилбензолы.

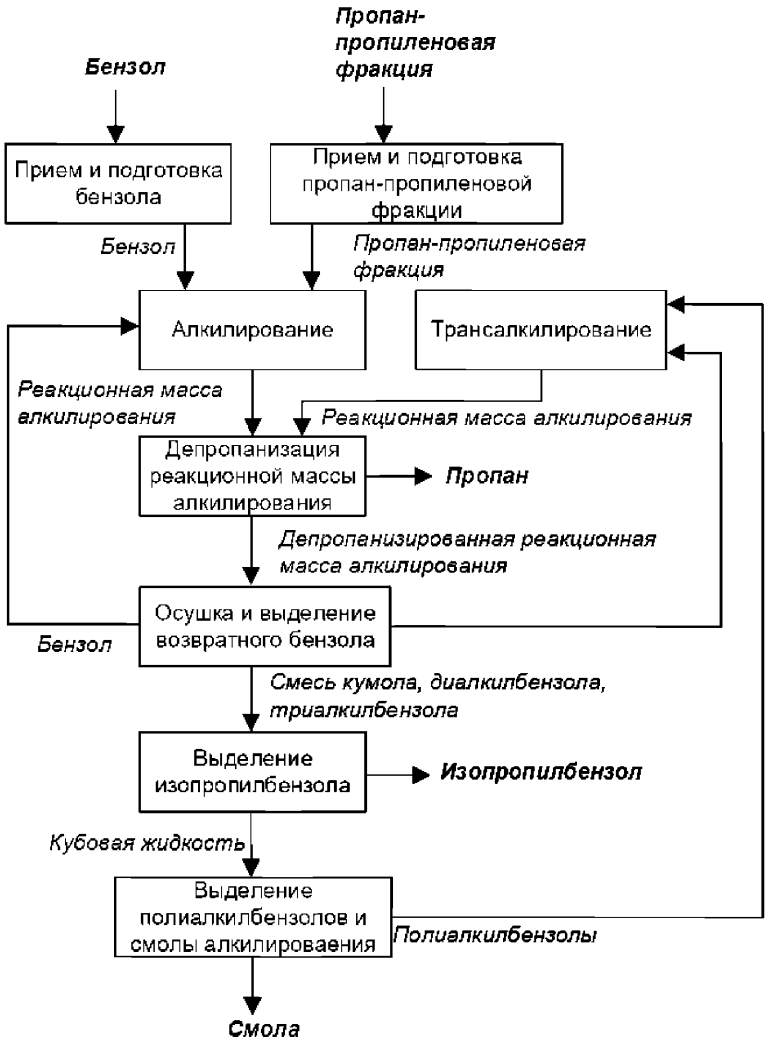


Рисунок 3.4.2 – Принципиальная схема процесса алкилирования бензола пропиленом на цеолитном катализаторе

Описание технологического процесса приведено в табл. 3.4.2.

Таблица 3.4.2 – Описание технологического процесса алкилирования бензола пропиленом на цеолитном катализаторе

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пропан-пропиленовая фракция	Прием и подготовка пропан-пропиленовой фракции	Пропан-пропиленовая фракция		Адсорбер	
Бензол	Прием и подготовка бензола	Бензол		Адсорбер	
Бензол. Бензол возвратный. Пропан-пропиленовая фракция	Алкилирование	Реакционная масса алкилирования		Реактор	
Полиалкилбензолы со стадии ректификации. Бензол возвратный	Трансалкилирование	Реакционная масса алкилирования		Реактор	
Реакционная масса алкилирования	Депропанизация реакционной массы алкилирования	**Пропан.** Депропанизированная реакционная масса алкилирования		Ректификационная колонна	
Депропанизированная реакционная масса алкилирования	Осушка и выделение возвратного бензола	Обезвоженный бензол возвратный. Смесь кумола, диалкилбензола, триалкилбензола		Ректификационная колонна	
Смесь кумола, диалкилбензола, триалкилбензола	Выделение изопропилбензола	**Изопропилбензол.** Кубовая жидкость		Ректификационная колонна	
Кубовая жидкость	Выделение полиалкилбензолов и смолы алкилироваения	Полиалкилбензолы на стадию трансалкилирования. Смола		Ректификационная колонна	

3.4.1.3. Алкилирование бензола пропиленом в присутствии фосфорной кислоты на носителе

Сырье – бензол и пропан-пропиленовую фракцию – смешивают в емкости 1 в мольном соотношении бензол/пропилен = 10:1 и после подогрева в рекуператоре и дополнительном перегревателе подают на верх полочного адиабатического реактора – алкилатора. Процесс алкилирования протекает при температуре около 200°С и давлении 2,8–4,2 МПа. Для регулирования температуры в несколько точек по высоте реактора вводят рециркулирующий пропан.

Для поддержания стабильной активности катализатора в исходную шихту и в потоки пропана подается вода. Выходящий из нижней части реактора алкилат отдает в рекуператоре тепло сырью и поступает в депропанизатор. Отбираемый с верха депропанизатора пропан возвращается в цикл. Часть пропана, эквивалентная количеству, вносимому со свежим сырьем, выводится из системы. Кубовый продукт депропанизатора направляется в колонну выделения бензола. Дистиллят этой колонны смешивают со свежим бензолом и подают на стадию алкилирования. Остаток из куба колонны поступает в колонну выделения товарного ИПБ, где производят отделение последнего от ди- и полиизопропилбензолов, которые либо сжигают, либо направляют на специальную установку трансалкилирования.

3.4.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве кумола

В табл. 3.4.3 приведены технические показатели процесса алкилирования бензола пропиленом на различных катализаторах.

Таблица 3.4.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве кумола

Наименование	Единицы измерения	Алкилирование бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе		Алкилирование бензола пропиленом на цеолитном катализаторе	
		Расход			
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Бензол	кг/т	–	671	–	668
Пропилен	кг/т	–	377	–	361
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	24,1	32,0	37,8
Теплоэнергия	Гкал/т	–	1,80	0,78	0,83
Холод	Гкал/т	–	0,026	–	0,028

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве кумола, приведена в табл. 3.4.4–3.4.6 соответственно.

Таблица 3.4.4 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве кумола

Наименование загрязняющего вещества	Алкилирование бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе			Алкилирование бензола пропиленом на цеолитном катализаторе		
	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т кумола					
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	–	3,33	–	–	0,014	–
Пропилен	–	0,84	–	–	0,019	–
Бензол	–	2,16	–	–	0,066	–
Изопропилбензол (кумол)	–	0,057	–	–	0,069	–

Таблица 3.4.5 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве кумола

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Алкилирование бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе			Алкилирование бензола пропиленом на цеолитном катализаторе		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т кумола					
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нитрат-анион	Направляются на биологические очистные сооружения	–	0,30	–	–	–	–
Сульфат-анион (сульфаты)		–	10,93	–	–	–	–
Хлорид-анион (хлориды)		–	3,61	–	–	–	–
ХПК		–	–	–	–	0,0011	–
БПК полн.		–	0,18	–	–	–	–

Таблица 3.4.6 – Отходы, образующиеся при производстве кумола

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Алкилирование бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе			Алкилирование бензола пропиленом на цеолитном катализаторе		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т кумола					
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием железа менее 2,0% отработанный	4			0,076	0,11	0,090	–	–	–
Отработанный адсорбент (цеолит)	5	Очистка пропан-пропиленовой фракции в адсорберах	Передача специализированному предприятию	–	–	–	–	0,016	–
Отработанный адсорбент	4	Осушка пропан-пропиленовой фракции в адсорберах	Передача специализированному предприятию	–	–	–	–	0,014	–
Отработанный адсорбент	3	Очистка бензола в адсорберах	Передача специализированному предприятию	–	–	–	–	0,039	–
Шары глинозема (керамические шары)	4		Передача специализированному предприятию	–	–	–	–	0,16	–
Синтетические и минеральные масла отработанные	3	Все этапы производства	Передача специализированному предприятию	–	–	–	–	0,0089	–

3.5. Производство α-метилстирола

α-метилстирол (АМС, изопренилбензол, химическая формула C_9H_{10}, структурная формула ) – гомолог стирола, у которого один атом водорода замещен метильной группой.

АМС преимущественно используют для получения АБС-пластиков, на долю которых приходится около трети спроса на α-метилстирол. АМС также находит применение в производстве отдушек, антиоксидантов, смазочных масел. Небольшое количество АМС идет на производство низкомолекулярных полимеров, которые представляют собой вязкие жидкости, применяемые в производстве адгезивов, покрытий, воска и пластификаторов.

Основным промышленным методом получения АМС является каталитическое дегидрирование кумола. Данный процесс во многом аналогичен описанному выше процессу дегидрирования этилбензола, и поскольку условия термодинамического равновесия реакции дегидрирования для изопропилбензола более благоприятны, чем для этилбензола, процесс осуществляют при температурах на 80–100 °С ниже, чем при дегидрировании этилбензола в стирол. При конверсии кумола 60–70% селективность образования целевого продукта может превышать 90%.

В России АМС получают каталитическим дегидрированием кумола, а также в качестве сопутствующего продукта в процессе производства фенола и ацетона.

3.5.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Смесь свежего и возвратного изопропилбензола подают в смесительную камеру испарителя. Испаренный и нагретый изопропилбензол подают в перегреватель. Перегретые пары в смеси с водяным паром подают в реактор, где в присутствии катализатора протекает дегидрирование. Полученную реакционную массу разделяют на углеводородный и водяной слои. Водный слой отпаривают от углеводородов в колонне, углеводородный конденсат разделяют на «легкую» и «тяжелую» фракции под вакуумом. «Тяжелую» углеводородную фракцию разделяют на АМС-фракцию и изопропилбензол, возвращаемый на стадию дегидрирования. АМС-фракцию направляют на дополнительное выделение возвратного изопропилбензола и АМС-сырца, из которого выделяют товарный продукт и смолу.

Поточная схема процесса получения α-метилстирола приведена на рис. 3.5.1.

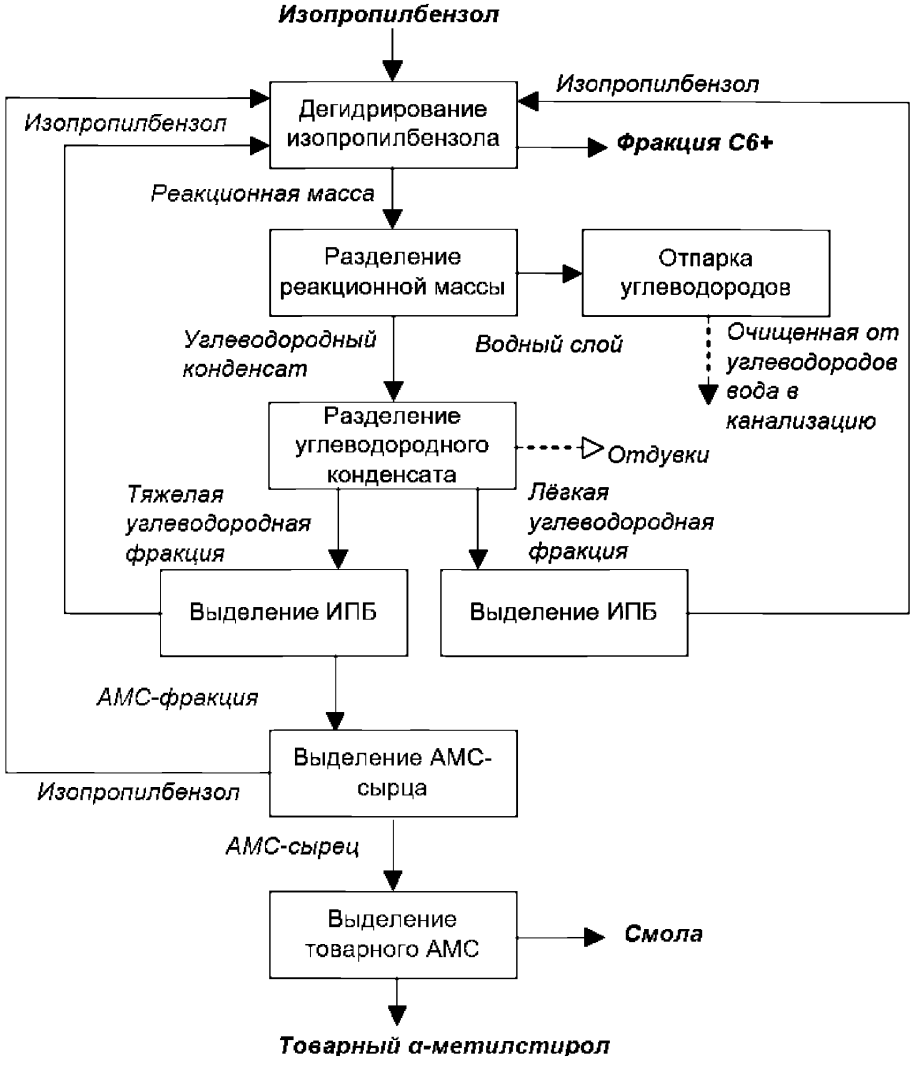


Рисунок 3.5.1 – Принципиальная схема процесса производства α-метилстирола

Описание технологического процесса приведено в табл. 3.5.1.

Таблица 3.5.1 – Описание технологического процесса производства α-метилстирола

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Изопропилбензол. Изопропилбензол возвратный со стадий разделения продуктов	Дегидрирование изопропилбензола	Реакционная масса		Реактор Печь-пароперегреватель Испаритель	
Реакционная масса	Разделение реакционной массы	Углеводородный конденсат Водяной слой			
Водяной слой	Отпарка углеводородов		Очищенная от углеводородов вода в канализацию	Колонна	
Углеводородный конденсат	Разделение углеводородного конденсата	Тяжелая углеводородная фракция. Лёгкая углеводородная фракция		Ректификационная колонна	
Легкая углеводородная фракция	Выделение ИПБ	Изопропилбензол возвратный на стадию дегидрирования. Легкие углеводороды		Ректификационная колонна	
Тяжелая углеводородная фракция	Выделение ИПБ	Изопропилбензол возвратный на стадию дегидрирования. АМС-фракция		Ректификационная колонна	
АМС-фракция	Выделение АМС-сырца	Изопропилбензол возвратный на стадию дегидрирования. АМС-сырец		Ректификационная колонна	
АМС-сырец	Выделение товарного АМС	Товарный **α-метилстирол.** Смола		Ректификационная колонна	

3.5.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве α-метилстирола

Усредненные нормы расхода используемого сырья, основных материалов и энергоресурсов приведены в табл. 3.5.2.

Текущие уровни эмиссий приведены в табл. 3.5.3–3.5.5.

Таблица 3.5.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве α-метилстирола

Наименование	Единицы измерения	Дегидрирование изопропилбензола	
		Расход	
		минимальный	максимальный
Изопропилбензол	кг/т	–	1090
АМС-фракция с производства фенола и ацетона	кг/т	–	1429
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	28
Теплоэнергия	Гкал/т	7,9	8,5
Топливо (метан-водородная фракция)	т/т	–	0,110

Таблица 3.5.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве α-метилстирола

Наименование загрязняющего вещества	Дегидрирование изопропилбензола		
	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т α-метилстирола		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,030	–
Углерода оксид (CO)	–	0,17	–
Альфа-метилстирол	–	0,43	–
Изопропилбензол (кумол)	–	0,36	–

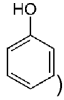
Таблица 3.5.4 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве α-метилстирола

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Дегидрирование изопропилбензола		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т α-метилстирола		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Сточные воды направляются на механическую очистку и далее на биологические очистные сооружения	–	1,73	–

Таблица 3.5.5 – Отходы, образующиеся при производстве α-метилстирола

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Дегидрирование изопропилбензола		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т α-метилстирола		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отработанный катализатор	3	Реактор дегидрирования	Передача специализированному предприятию на обезвреживание	–	0,48	–

3.6. Производство фенола и ацетона

Фенол (гидроксибензол, карболовая кислота, химическая формула C6H5OH, структурная формула ) выпускается промышленностью в виде белого кристаллического вещества. Фенол служит сырьем для получения фенолформальдегидных смол, поликарбонатов, эпоксидных смол, капролактама, термостойких полимеров, а также фармацевтических продуктов. Эта и другая продукция органического синтеза на основе фенола имеет большое экономическое значение, поскольку используется для производства широкого спектра потребительских товаров и технологических материалов, таких как клеи, ламинаты, пропиточные смолы, сырье для лаков, эмульгаторы и моющие средства, пластификаторы, гербициды, инсектициды. В России ежегодно производят порядка 200 тыс. т фенола.

На российских предприятиях фенол производят кумольным методом, основанным на окислении изопропилбензола до гидроперикисида изопропилбензола, с дальнейшим разложением и разделением продуктов ректиктификацией. Помимо фенола, на производстве совместно получают товарный ацетон и альфаметилстирол. На экономические характеристики процесса сильно влияет цена на попутный ацетон.

3.6.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Принципиальная технологическая схема производства фенола и ацетона кумольным методом приведена на рис. 3.6.1 (таблица 3.6.1).

Свежий изопропилбензол смешивают с возвратным изопропилбензолом и гидропероксидом изопропилбензола в смесителе. Шихту насосом прокачивают через теплообменник и подают в верхнюю часть реактора окисления (окислительной колонны). В теплообменнике шихта подогревается за счет тепла оксидата до температуры 110°С. В нижнюю часть колонны подают воздух, предварительно подогретый водяным паром также до температуры 110°С в подогревателе. Отработанный воздух вместе с парами изопропилбензола, кислот и других примесей проходит вначале теплообменник и конденсаторы, а затем отстойник-нейтрализатор, в котором содой или щелочью нейтрализуются кислоты. Отработанный воздух выводят из системы, а очищенный от кислот изопропилбензол с примесями возвращают в смеситель. Соли из нейтрализатора также выводят из системы для утилизации.

Оксидат из нижней части окислительной колонны через теплообменник, где он охлаждается шихтой до температуры 60°С, направляют в колонну для концентрирования гидропероксида изопропилбензола.

В связи с тем что гидропероксид при высоких температурах быстро разлагается (со взрывом), концентрирование проводят при глубоком вакууме (остаточное давление в кубе колонны – 0,79 кПа) и температуре в кубе не более 100°С.

Дистиллят колонны (изопропилбензол с примесями кислот и углеводородов) направляют в нейтрализатор, а кубовый продукт (концентрированный гидропероксид

изопропилбензола) – в реактор разложения. Туда же подают катализатор – раствор серной кислоты в ацетоне. Разложение гидропероксида изопропилбензола проводят при температуре 50–70°С. В качестве среды разложения гидропероксида изопропилбензола на фенол и ацетон используется реакционная масса разложения. Тепло реакции отводится за счет циркуляции реакционной массы алкилирования через реакторы разложения. Каждый реактор представляет собой кожухотрубный теплообменник, в трубное пространство которого подается оборотная вода, а по межтрубному циркулирует реакционная масса разложения. Пары ацетона конденсируют в конденсаторе, и ацетон возвращают в реактор. В продуктах разложения остается серная кислота, поэтому перед их разделением их пускают через скруббер, заполненный анионитом.

Разделение продуктов разложения может быть осуществлено несколькими способами. В ректификационной колонне в виде дистиллята отделяют ацетон, α-метилстирол и другие легколетучие примеси. Дистиллят колонны подают в ректификационную колонну, в которой при атмосферном давлении верхом отводят продуктовый ацетон. Кубовый продукт этой колонны – α-метилстирольную фракцию – направляют на дальнейшее разделение с целью выделения продуктового α-метилстирола и других продуктов. Кубовый продукт колонны направляют в ректификационную колонну для отделения всех летучих веществ от смолы. Эта и последующие колонны работают при остаточном давлении 9,5–13,3 кПа. Дистиллят колонны направляют в ректификационную колонну, в которой отделяют углеводороды от фенола. В колонне отделяют продуктовый фенол в виде дистиллята от смол. Возвратный изопропилбензол направляют на стадию окисления изопропилбензола.

Таблица 3.6.1 – Описание технологического процесса производства фенола и ацетона

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Основные, побочные, и промежуточные продукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Изопропилбензол. Изопропилбензол возвратный. Воздух	Окисление изопропилбензола	Реакционная масса окисления		Реактор окисления	
Реакционная масса окисления	Ректификация реакционной массы окисления	Гидропероксид изопропилбензола		Ректификационная колонна	
Гидропероксид изопропилбензола. Серная кислота	Разложение гидропероксида изопропилбензола	Реакционная масса разложения		Реактор разложения	
Реакционная масса разложения	Ректификация реакционной массы разложения	**Товарный фенол. Товарный ацетон.** Углеводородная фракция на переработку. Смола на переработку. Вода химзагрязнённая на переработку		Ректификационная колонна	
Углеводородная фракция . Смола Вода химзагрязненная. Раствор NaOH	Переработка отходов фенольного производства	Изопропилбензол возвратный на стадию окисления. Фенольная смола на отгрузку. Фенолят натрия на отгрузку. **α-метилстирольная фракция** на отгрузку	Фенольная смола на сжигание Фенолят натрия на сжигание Обесфеноленная химзагрязнённая вода	Ректификационная колонна. Экстрактор	

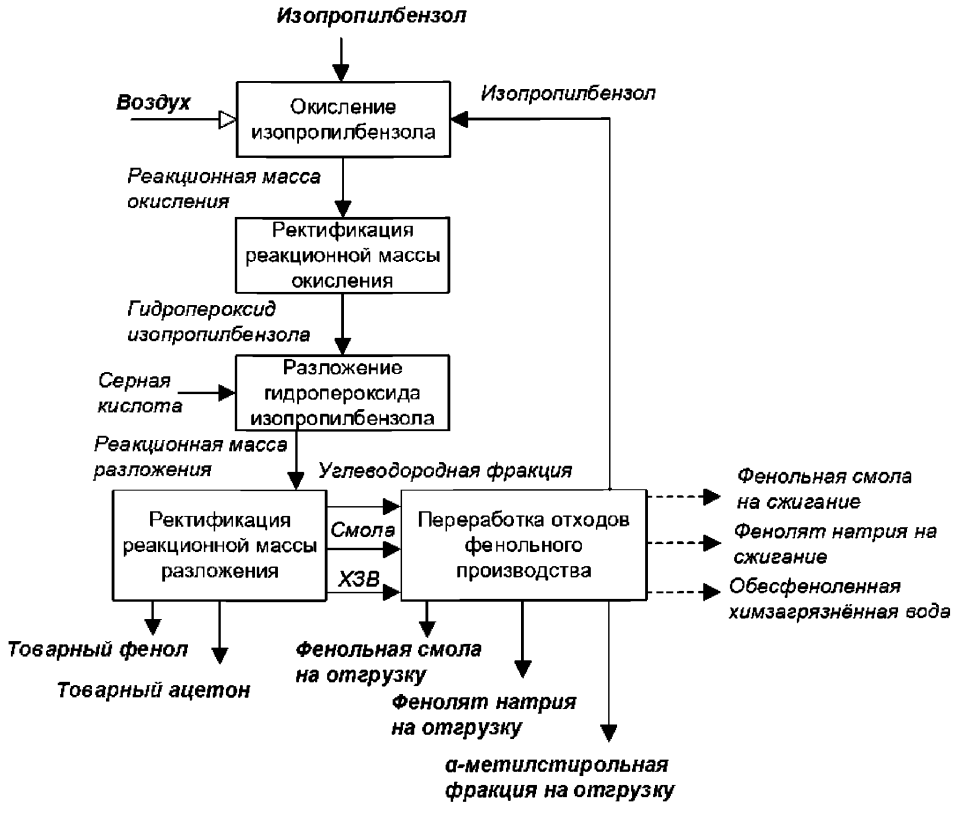


Рисунок 3.6.1 – Принципиальная схема процесса производства фенола и ацетона

3.6.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве фенола и ацетона

Усредненные нормы расхода используемого сырья, основных материалов и энергоресурсов приведены в табл. 3.6.2.

Таблица 3.6.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве фенола и ацетона

Наименование	Единицы измерения	Производство фенола, ацетона и альфаметилстирола кумольным методом	
		Расход	
		минимальный	максимальный
Кумол	кг/т	920	1472
Электроэнергия	кВт·ч/т	38,6	82,8
Теплоэнергия	Гкал/т	1,6	5,5

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве фенола и ацетона, приведена в табл. 3.6.3, 3.6.4, 3.6.5 соответственно.

Таблица 3.6.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве фенола и ацетона

Наименование загрязняющего вещества	Производство фенола, ацетона и альфаметилстирола кумольным методом		
	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т фенола и ацетона		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	–	0,97	–
Альфа-метилстирол	0,014	0,019	0,017
Изопропилбензол (кумол)	0,22	0,22	0,22
Фенол	0,13	0,16	0,15
Ацетон	0,27	0,66	0,47

Таблица 3.6.4 – Сбросы загрязняющих веществ при производстве фенола и ацетона

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Производство фенола, ацетона и альфаметилстирола кумольным методом		
		Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т фенола и ацетона		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Сточные воды направляются на механическую очистку и далее на биологические очистные сооружения	–	8,17	–
Сульфат-анион (сульфаты)		3,68	10,06	6,86
Фенол		0,0003	0,052	0,026

Таблица 3.6.5 – Отходы, образующиеся при производстве фенола и ацетона

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Производство фенола, ацетона и альфаметилстирола кумольным методом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т фенола и ацетона		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отработанный катализатор	3	Очистка технологических газов от изопропилбензола и органических примесей	Отправляется на специализированное предприятие для извлечения драг. металла	0,021	0,49	0,22
Отработанная ионообменная смола	4	Очистка фенола, кубового остатка	Передается специализированному предприятию для обезвреживания	0,19	0,61	0,33
Отработанный катализатор	3	Каталитический процесс, сопровождающийся снижением или потерей каталитической активности в результате очистки технологических газов от изопропилбензола и органических примесей, гидролиза сероксида углерода	Отправляется на специализированное предприятие для извлечения драг. металла	–	0,03	–
Отработанный катионит	4	Катионитная очистка фенола	Передается специализированному предприятию для обезвреживания	0,19	0,24	0,21

Окончание таблицы 3.6.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Производство фенола, ацетона и альфаметилстирола кумольным методом		
				Масса образующихся отходов производства, кг/т фенола и ацетона		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Водный конденсат пропарки оборудования производства фенолов, загрязненный фенолом (фенольная вода после пропарки колонн и аппаратов)	3		Термическое обезвреживание	3,6	5,3	4,4
Ионообменная смола, отработанная при очистке кубовых остатков от непредельных углеводородов в производстве фенола и ацетона (отработанный анионит)	4			0,28	0,61	0,44

Раздел 4. Производство кислородсодержащих органических соединений

В данном справочнике НДТ будут рассмотрены технологии производства следующих кислородсодержащих органических соединений: производство метанола, формальдегида, оксида этилена и этиленгликолей, оксида пропилена, метил-третбутилового, метил-трет-амилового и метил-втор-амиленового эфиров, этанола, бутиловых спиртов, 2-этилгексанола, акриловой кислоты и ее эфиров, терефталевой кислоты, диоктилтерефталата, ацетатов, ацетилена, ацетальдегида, уксусной кислоты.

4.1. Производство метанола

Метанол – это первый представитель гомологического ряда одноатомных спиртов, один из важнейших по значению и масштабам производства продукт основного органического и нефтехимического синтеза.

Наибольшее количество метанола расходуется на производство формальдегида, который используется для производства карбамидоформальдегидных и фенолформальдегидных смол. Значительные его количества используют в лакокрасочной промышленности для изготовления растворителей при производстве лаков, для получения биодизеля, МТБЭ, диметилового эфира и др.

Известно несколько способ получения метанола, но основной промышленный способ его производства – синтез из оксида углерода и водорода.

4.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Технология производства метанола состоит из следующих основных стадий:

- компримирование природного газа;
- гидрирование сернистых соединений;
- поглощение сероводорода;
- конверсия природного газа в синтез-газ;
- компримирование полученного синтез-газа;
- синтез метанола;
- двухстадийная ректификация метанола-сырца.

В случае если в качестве исходного сырья для производства метанола используется не природный газ, а готовый синтез-газ, получаемый от других производственных процессов, то процесс производства включает три последние стадии:

- компримирование синтез-газа;
- синтез метанола;
- двухстадийную ректификацию метанола-сырца.

Поточная схема процесса производства метанола из природного газа приведена на рис. 4.1.

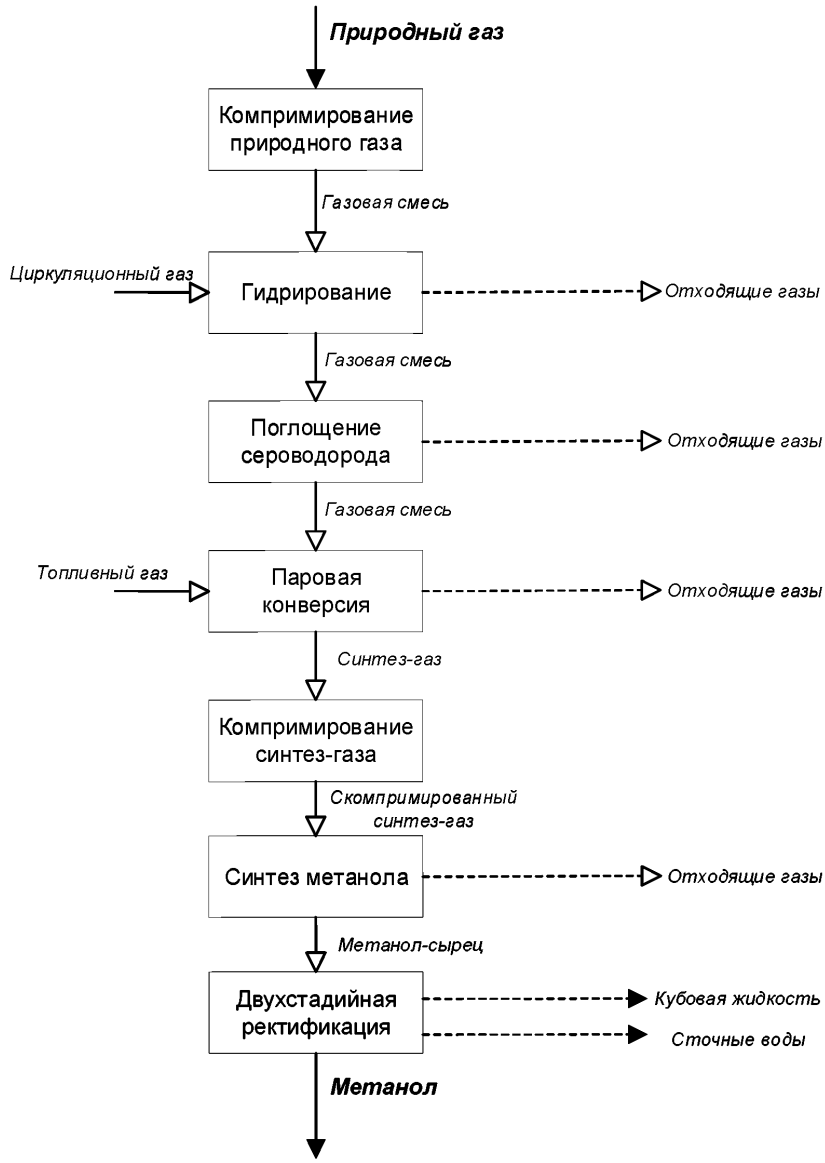


Рисунок 4.1. Принципиальная технологическая процесса производства метанола из природного газа

Природный газ проходит стадию подготовки, где сжимается в компрессорах природного газа и смешивается с водородсодержащими танковыми и продувочными газами. Далее газовая смесь разогревается и поступает в аппарат гидрирования для сероочистки природного газа, где происходит гидрирование соединений серы на кобальт-молибденовом или алюмо-кобальто-молибденовом катализаторе до сероводорода и дальнейшее поглощение сероводорода окисью цинка.

Очищенный природный газ насыщается водяными парами и направляется в трубчатую печь, где на никелевом катализаторе происходит паровая конверсия метана с образованием смеси водорода и оксидов углерода.

Конвертированный газ (синтез-газ) проходит несколько ступеней охлаждения и сепарации от избытка непрореагировавшего пара и направляется на компрессора свежего газа. Для создания оптимального соотношения водород/оксиды углерода в конвертированный газ осуществляется дозировка оксида углерода.

Скомпримированный свежий газ поступает в цикл синтеза метанола. Синтез метанола осуществляется в изотермическом реакторе трубчатого типа на медьсодержащем катализаторе по циркуляционной схеме.

Полученный метанол-сырец далее подвергается двухступенчатой ректификации с выделением метанола-ректификата с отделением органических примесей и воды.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.1.1.

Таблица 4.1.1 – Описание технологического процесса получения метанола

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Природный газ	Компримирование природного газа	Газовая смесь		Центробежный компрессор	
Газовая смесь. Циркуляционный газ	Гидрирование	Газовая смесь	Отходящие газы	Реактор гидрирования	
Газовая смесь	Поглощение сероводорода	Очищенный природный газ	Отходящие газы	Аппарат сероподглощения	
Очищенный природный газ	Паровая конверсия	Синтез-газ	Отходящие газы	Ректор. Трубчатая печь Центробежный компрессор	
Синтез-газ. Оксид углерода	Компримирование синтез-газа	Скомпримированный синтез-газ		Центробежный компрессор	
Скомпримированный синтез-газ	Синтез метанола	Метанол-сырец	Отходящие газы	Реактор	
Метанол-сырец	Ректификация	Метанол	Кубовая жидкость. Сточные воды	Ректификационная колонна	

4.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве метанола

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.1.2–4.1.3.

Таблица 4.1.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве метанола из природного газа

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Природный газ	тыс. $м^3$/т	0,90	1,38
Азот	тыс. $м^3$/т	0,014	0,029
Аммиак	кг/т	0,03	2,7
Электроэнергия	кВт·ч/т	40	830

Таблица 4.1.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве метанола из синтез-газа

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Синтез-газ	тыс. $м^3$/т	2,72	2,92
Водород	тыс. $м^3$/т	–	0,23
Пар (10 атм)	Гкал/т	–	0,402
Электроэнергия	кВт·ч/т	470	490

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве метанола, приведена в табл. 4.1.4–4.1.6 соответственно.

Таблица 4.1.4 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве метанола

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т метанола			
	Исходное сырье: природный газ			Исходное сырье: синтез-газ
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	0,06	1,81	0,94	–
Метан	0,00009	0,009	0,005	0,25
CO	0,02	0,86	0,40	0,60
Метанол	0,04	0,17	0,11	0,18

Таблица 4.1.5 – Сбросы при производстве метанола

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т метанола			Исходное сырье: синтез-газ
		Исходное сырье: природный газ			
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	
Метанол (метиловый спирт)	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся в цех водоснабжения, канализации, нейтрализации и очистки промышленных сточных вод на сооружения биохимической очистки методом нитрификации-денитрификации	0,32	5,52	2,92	–
ХПК		–	–	–	7,45

Таблица 4.1.6 – Отходы производства метанола

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т метанола		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе алюмината кальция/оксида алюминия с содержанием никеля не более 35% отработанный	3	Каталитический процесс конверсии природного гоза	Утилизиция и (или) обезвреживание (или) рекуперация	0,02	0,88	0,45
Катализатор на основе цинка отработанный	2 и 3	Очистка природного газа от сернистых соединений	Утилизиция и (или) обезвреживание (или) рекуперация	0,09	0,88	0,49
Катализатор цинкмедный отработанный	3	Синтез метанола	Утилизиция, и (или) обезвреживание (или) рекуперация	0,11	2,66	1,39
Ионообменные смолы отработанные	4	Процесс деминерализации воды (водоподготовка)	Утилизиция и (или) обезвреживание	0,019	0,20	0,11
Отходы ректификации метанола в виде твердых парафинов при производстве спирта метилового	3	Отстаивание и расслоение кубового остатка в отстойнике при производстве метанола	Захоронение	0,1	0,32	0,21
Катализатор на основе оксида алюминия молибденовый отработанный	3	На стадии гидрирования сернистых соединений, утрата потребительских свойств	Утилизиция и (или) обезвреживание	0,013	0,18	0,0965
Ионообменные смолы, содержащие не более 0,45% аминосоединений, отработанные	4	Ректификация метанола с выделением углеводородной фракции и фракции ММВ	Захоронение	0,02	0,097	0,06

4.2. Производство формальдегида

Формальдегид (химическая формула CH_2O) – первый член гомологического ряда алифатических альдегидов. Является важным крупнотоннажным продуктом основного органического и нефтехимического синтеза.

Основная часть всего производимого формальдегида используется для изготовления фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных, меламиноформальдегидных, амидоформальдегидных смол, применяемых в производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит, фенопластов и аминопластов (например, стеклопластиков) и других композиционных материалов, клеев, лаков, шлифовальных материалов и т. д. Формальдегид применяется при получении изопрена, пентаэритрита, триметилпропана, уротропина, этриола, дифенилметанизоцианата (МДИ) и некоторых других химикатов.

Водный раствор формальдегида (с некоторым содержанием метанола) – формалин – применяется для дубления и консервации биологических материалов, в качестве дезинфицирующего средства (антисептика) в биологии, медицине и сельском хозяйстве, а также при изготовлении антибактериальных вакцин.

Формальдегид в промышленности получают:

– частичным окислением и дегидрированием под действием воздуха в присутствии кристаллов серебра или серебряной сетки, водяного пара и избытка метанола;

– окислением избытком воздуха в присутствии катализатора на основе оксидов железа, молибдена и ванадия при 250–400°С.

4.2.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

4.2.1.1. Технология получения формальдегида на серебряных катализаторах

Технология производства формальдегида на серебряных катализаторах состоит из следующих основных стадий:

– подготовки сырья;
– конверсии сырья в целевой продукт;
– выделения товарного продукта или полупродукта.

Поточная схема процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе представлена на рис. 4.2.1.

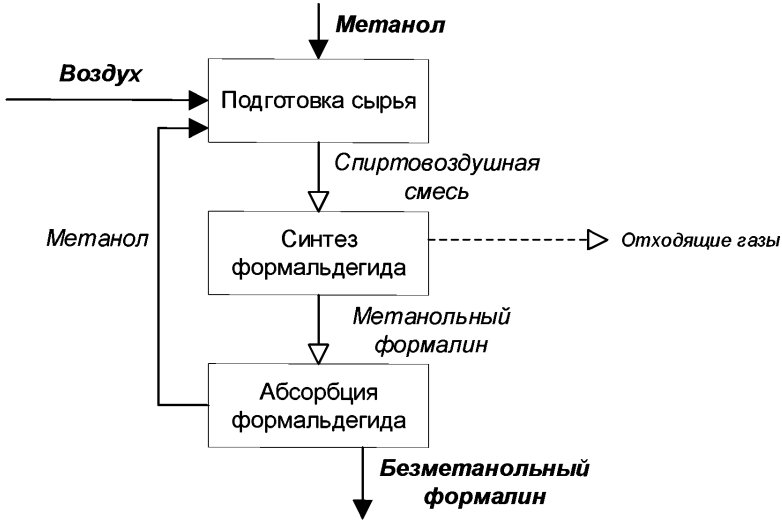


Рисунок 4.2.1 – Принципиальная технологическая схема получения формальдегида на серебряном катализаторе

Свежий метанол смешивается с возвратным метанолом и испаряется в токе воздуха. Воздух на синтез формальдегида подается из атмосферы от воздухонагнетателей.

Спиртовоздушная смесь подается в реактор синтеза. В реакторе при температуре 500–700°С в слое катализатора происходит окислительное дегидрирование метанола – синтез формальдегида.

Контактный газ после реакционной зоны поступает в трубное пространство надконтактного или подконтактного холодильника реактора синтеза, где охлаждается до температуры 200°С за счет испарения парового конденсата в межтрубной части реактора.

Контактный газ из реактора с температурой 100–200°С поступает в поглотительную колонну, разделенную двумя глухими тарелками на три зоны. В поглотительной колонне происходит охлаждение контактного газа до 0–20°С и улавливание метанола и формальдегида. Выхлопные газы колонны сжигаются на факеле. Метанольный формалин подается на узел перегонки.

Процесс перегонки производится в ректификационной колонне. Пары метанола с верха колонны конденсируются и поступают на смешение со свежим метанолом.

Из куба ректификационной колонны безметанольный формалин с содержанием метанола не более 0,6% масс. подается потребителям.

Описание технологического процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе приведено в табл. 4.2.1.

Таблица 4.2.1 – Описание технологического процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Метанол. Воздух	Подготовка сырья	Спиртовоздушная смесь		Испаритель. Воздухонагреватель	
Спиртовоздушная смесь	Синтез формальдегида	Метанольный формалин	Отходящие газы	Реактор синтеза. Поглотительная колонна	Скруббер
Метанольный формалин	Абсорбция формальдегида	Безметанольный офрмалин. Возвратный метанол		Ректификационная колонна	

4.2.1.2. Технология получения формальдегида на железо-молибденовых катализаторах

Технология получения формальдегида на железо-молибденовых катализаторах состоит из следующих основных стадий:

- конверсии сырья в целевой продукт;
- абсорбции формальдегида и непрореагировавшего метанола.

Поточная схема процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе представлена на рис. 4.2.2.

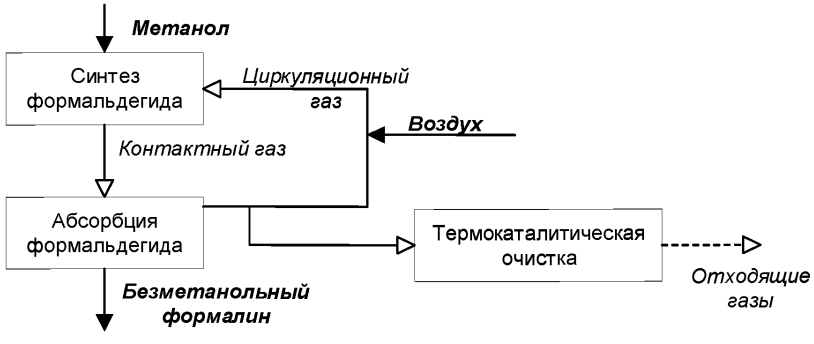


Рисунок 4.2.2 – Принципиальная технологическая схема получения формальдегида на железо-молибденовых катализаторах

Метанол подается на установку, где разделяется на две параллельно работающие системы и подается в испарители метанола. Метанол в испарители вводится в поток циркуляционного технологического газа через распылительные форсунки, что обеспечивает хорошую дисперсность метанола в газовом потоке.

Свежий воздух из атмосферы подается воздуходувками, смешивается с циркуляционным газом из абсорбера и разделяется на две системы, поступая на всас циркуляционных газодувок. Технологический газ из испарителя метанола поступает в верхнюю часть реактора окисления.

Технологический газ, поступающий в реактор, проходит через трубки со слоем катализатора, где метанол превращается в формальдегид.

Насыщенный формальдегидом газ из реакторов поступает в нижнюю часть абсорбера и поглощается водой с образованием водного раствора (формалина) с концентрацией до 57% включительно.

Система очистки выбросов состоит из реактора, внутри которого находится слой катализатора.

Поток газа из верха абсорбера делится между системой очистки выбросов и циркуляционными газодувками. В реакторе очистки выбросов очищаемый газ проходит в катализаторную камеру, где окисляется. Горячий очищенный газ, выходящий из катализаторного слоя реактора, проходит через пароперегреватель, где он охлаждается. После этого очищенный газ выбрасывается с температурой менее 200°С в атмосферу через трубу рассеивания.

Описание технологического процесса получения формальдегида на железо-молибденовых кататализаторах приведено в табл. 4.2.2.

Таблица 4.2.2 – Описание технологического процесса получения формальдегида на железо-молибденовых кататализаторах

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Метанол Воздух	Синтез формальдегида	Контактный газ		Реактор синтеза. Испаритель. Циркуляционная газодувка. Воздуходувка	
Контактный газ	Абсорбция формальдегида	Безметанольный формалин	Циркуляционный газ	Абсорбер	
Циркуляционный газ	Термокаталитическая очистка		Отходящие газы	Реактор термокаталитической очистки	

4.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве формальдегида

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.2.3.

Таблица 4.2.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве формальдегида

Наименование	Единицы измерения	Технология получения формальдегида на серебряных катализаторах		Технология получения формальдегида на железо-молибденовых катализаторах	
		Расход		Расход	
		минимальный	максимальный	минимальный	максимальный
Метанол	кг/т	–	1209	–	1183
Катализатор	кг/т	–	0,04	–	0,26
Керамические кольца	кг/т	–	–	–	0,098
Электроэнергия	кВт*ч/т	112	170	–	–
Теплоэнергия	Гкал/т	1,8	2,1	–	–
Холод аммиачный	Гкал/т		0,08	–	–

Характеристика выбросов и отходов, образующихся при производстве формальдегида, приведена в табл. 4.2.4 и 4.2.5 соответственно.

Таблица 4.2.4 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве формальдегида

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т формальдегида					
	Технология получения формальдегида на серебряных катализаторах			Технология получения формальдегида на железо-молибденовых катализаторах		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,68	–	–	0,07	–
Метан	–	0,12	–	–	–	–
CO	–	4,53	–	–	0,11	–
Формальдегид	–	0,016	–	–	0,009	–

Таблица 4.2.5 – Отходы производства формальдегида

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т формальдегида					
				Технология получения формальдегида на серебряных катализаторах			Технология получения формальдегида на железо-молибденовых катализаторах		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия молибденовый отработанный	3	Синтез формальдегида	Утилизиция, и (или) обезвреживание (или) рекуперация	–	–	–	–	0,37	–

4.3. Производство оксида этилена и этиленгликолей

Оксид этилена (окись этилена, этиленоксиид, оксираан, 1,2-эпоксиэтан, химическая формула C_2H_4O) является одним из наиболее крупнотоннажных промежуточных продуктов органического и нефтехимического синтеза. Масштабы производства оксида этилена и его производных за последние десятилетия достигли высокого уровня. Это объясняется потребностью в оксиде этилена как в исходном сырье для получения продуктов, используемых в авто- и авиатранспорте, в химической, горной, нефтяной, текстильной и во многих других отраслях промышленности.

Основным направлением переработки оксида этилена в настоящее время является производство этиленгликолей.

В настоящее время практически весь оксид этилена производится одним способом: газофазным окислением этилена кислородом или воздухом на трегерном серебросодержащем неподвижном слое катализатора при температурах 220–300°С и давлении 0,8–3,0 МПа. В качестве катализатора реакции образования оксида этилена используют элементарное серебро, промотированное щелочноземельными и/или щелочными металлами, нанесенное на гранулированный оксид алюминия.

Этиленгликоль (моноэтиленгликоль, 1,2-диоксиэтан, этандиол-1,2, формула $C_2H_4(OH)_2$) – крупнотоннажный продукт промышленности органического и нефтехимического синтеза, широко использующийся в химической, нефтеперерабатывающей, нефтяной, автомобильной, машиностроительной, текстильной мебельной, строительной, пищевой промышленности.

Производство этилегликоля технологически неотделимо от производства оксида этилена, поэтому его описание проводится непосредственно после производства оксида этилена.

В настоящее время единственным промышленным способом получения этиленгликоля является процесс некаталитической гидратации оксида этилена.

4.3.1. Описание технологического процесса получения оксида этилена окислением этилена кислородом или воздухом

Технология производство оксида этилена окислением этилена состоит из следующих основных стадий:

- смешения этилена и кислорода;
- окисления этилена;
- абсорбции оксида этилена;
- десорбции оксида этилена;
- ректификации.

Поточная схема процесса производства оксида этилена окислением этилена кислородом представлена на рис. 4.3.1.

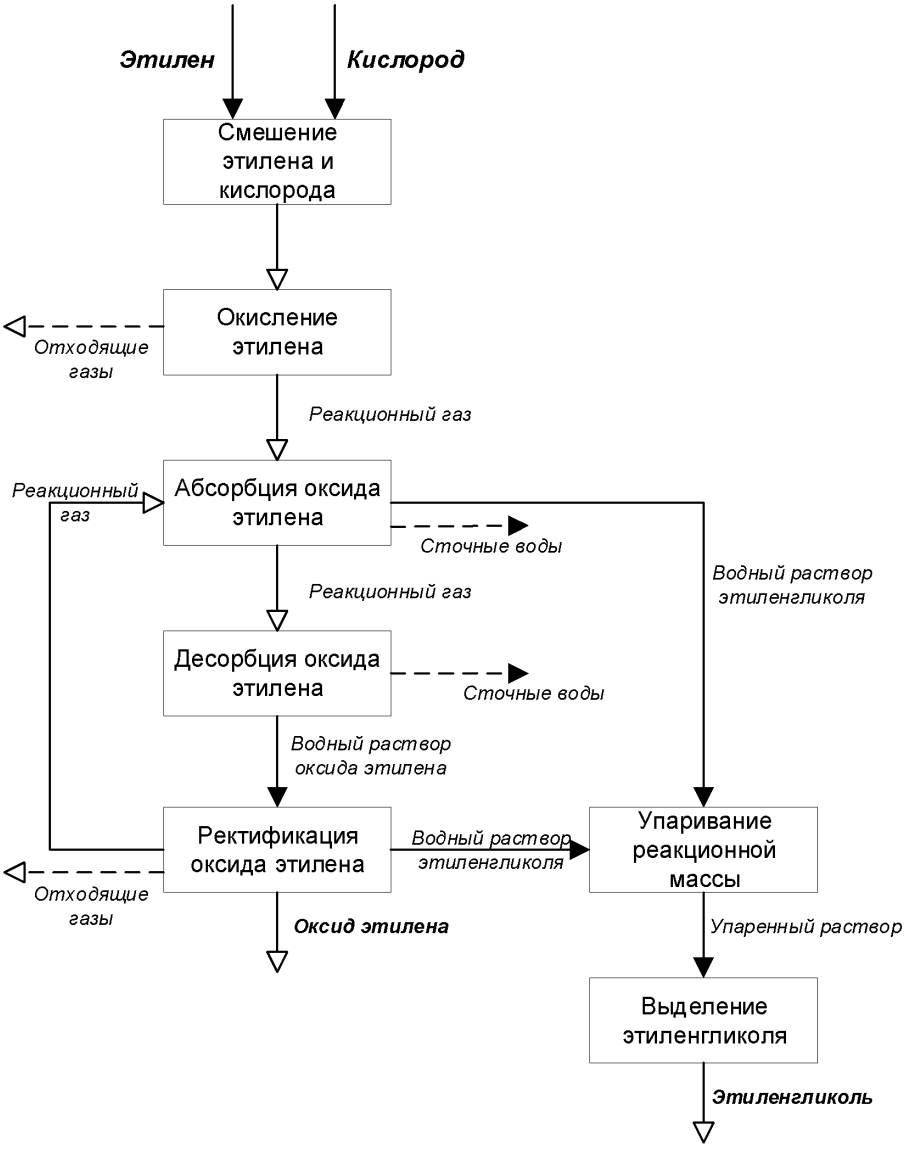


Рисунок 4.3.1. Принципиальная схема производства оксида этилена окислением этилена кислородом или воздухом

В производстве оксида этилена по «кислородной» технологии используется концентрированный этилен 99,0–99,9% и концентрированный кислород 99,5–99,8%. На стадии синтеза оксида этилена применяется одностадийный реакторный блок, который работает в режиме «закрытой» циркуляции (без «продувки»). В циркуляционном газе, поступающем в реактор синтеза оксида этилена, концентрация этилена и кислорода должна поддерживаться в заданном интервале за счет регулирования подачи в систему инертного газа (азота или метана). За счет большей теплоемкости метан, по сравнению с азотом, позволяет обеспечивать лучший теплосъем реакционного тепла и, следовательно, увеличить нагрузку на реактор.

В связи с отсутствием «продувочного» газа в данной технологии предусмотрена

стадия выделения из циркуляционного газа диоксида углерода, образующегося при окислении этилена. Выделение CO_2 осуществляется путем направления балансового количества циркуляционного газа на хемосорбцию активированным раствором карбоната калия. Регенерация этого абсорбента (выделение CO_2 со сдувкой в атмосферу) проводится в десорбере за счет нагревания и снижения давления. Очищенный от CO_2 газ, содержащий этилен и инертный газ, направляется в циркуляционный контур реактора синтеза оксида этилена.

Из реакционного газа синтезированный оксид этилена поглощается абсорбцией водным раствором этиленгликоля, затем она десорбируется и вновь абсорбируется деминерализованной водой. Для очистки от альдегидов и других побочных примесей водный раствор оксида этилена поступает на стадию ректификации. Реакционный газ после выделения из него оксида этилена, содержащий непрореагировавший этилен, возвращается в реактор синтеза оксида этилена. С целью поддержания солевого баланса и вывода из системы побочных продуктов, образующихся при синтезе оксида этилена (карбоновых кислот, альдегидов и их аддуктов), часть водного раствора этиленгликоля из куба десорбера отправляется на ионообменную очистку, после прохождения которой она используется для синтеза гликолей.

Селективность превращения этилена в оксид этилена в зависимости от параметров катализатора достигает ~90%. По мере эксплуатации эта селективность снижается до 76~80%.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.3.1.

Таблица 4.3.1 – Описание технологического процесса получения оксида этилена окислением этилена кислородом или воздухом

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Этилен. Газообразный кислород	Смешение этилена и пропилена	Реакционная смесь		Реактор	
Реакционная смесь	Окисление этилена	Реакционный газ	Отходящие газы	Реактор	
Реакционный газ	Абсорбция оксида этилена	Реакционный газ. Водный раствор этиленгликоля	Сточные воды	Реабсорбер	
Реакционный газ	Десорбция оксида этилена	Водный раствор оксида этилена	Сточные воды	Десорбер	

Окончание таблицы 4.3.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Водный раствор ок сида этилена	Ректификация оксида этилена	Оксид этилена. Водный раствор этиленгликоля	Отходящие газы		
Водный раствор этиленгликоля	Упаривание реакционной массы	Упаренный раствор		Колонна выделения	
Упаренный раствор	Выделение этиленгликоля	Этиленгликоль		Десорбер	

4.3.2. Описание технологического процесса получения этиленгликоля некаталитической гидратацией оксида этилена

Действующие производства этиленгликоля в РФ однотипны, технологические схемы различаются в небольших деталях, отдельных конструктивных узлах.

Производство этиленгликолей гидратацией оксида этилена включает следующие стадии:

- приготовление исходного раствора оксида этилена в воде;
- синтез этиленгликоля;
- упаривание водного раствора этиленгликоля;
- осушка и ректификация водно-гликолевого раствора;
- выделение целевых продуктов.

На рис. 4.3.2 приведена поточная схема процесса производства этиленгликолей гидратацией оксида этилена.

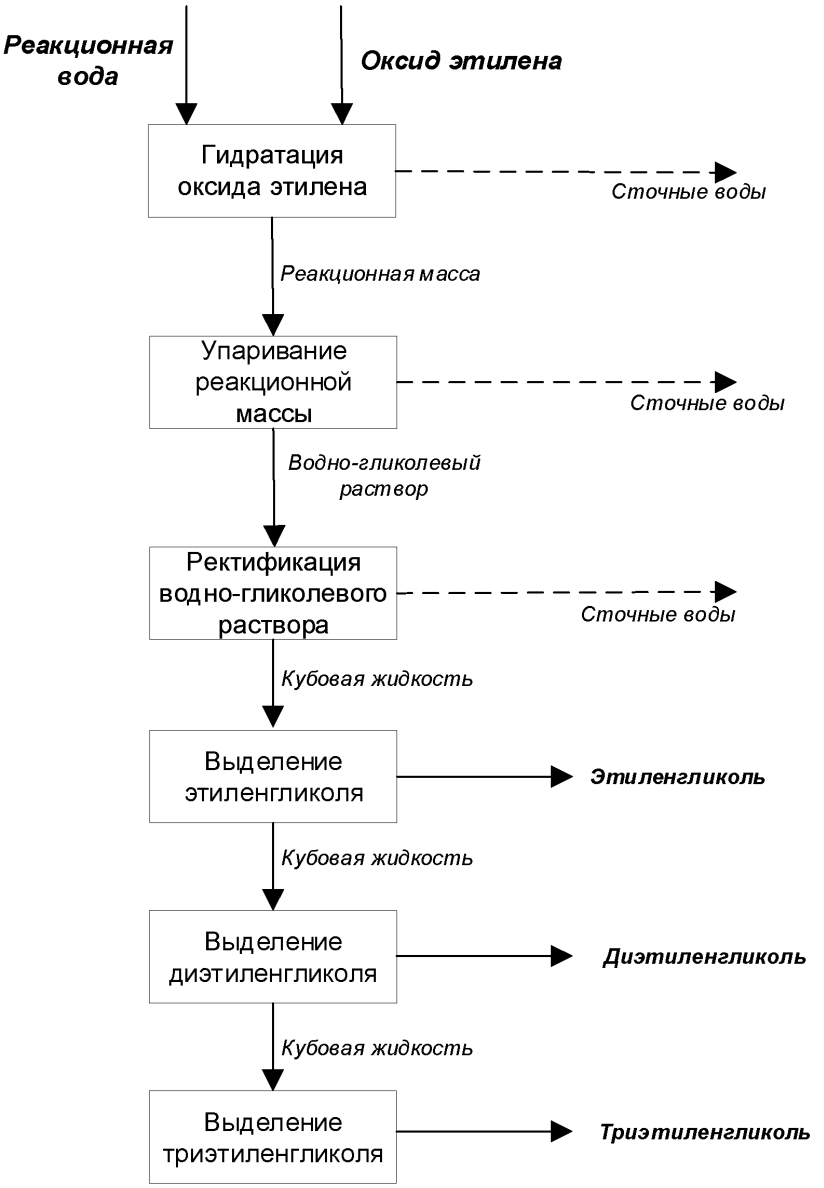


Рисунок 4.3.2 – Принципиальная схема производства этиленгликолей

Производство гликолей состоит из следующих стадий:

– гидратации окиси этилена;

– выпаривания раствора гликолей;

– выделения моноэтиленгликоля;

– выделения диэтиленгликоля, триэтиленгликоля.

На узел гидратации подают оксид этилена и реакционную воду, где происходит

реакция гидратации оксида этилена и образование 20–25-процентного водного раствора гликолей, который подают на узел выпаривания раствора гликолей. Упаренный водно-гликолевый раствор с концентрацией гликолей не менее 85% поступает на узел выделения моноэтиленгликоля, где происходит отгонка воды из упаренной реакционной массы узла выпаривания, а также выделение товарного моноэтиленгликоля и выделение остаточного этиленгликоля от высших гликолей. Кубовая жидкость узла перегонки моноэтиленгликоля поступает на узел выделения диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, где происходит разделение смеси и выделение диэтиленгликоля и триэтиленгликоля.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.3.2.

Таблица 4.3.2 – Описание технологического процесса получения гликолей

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Оксид этилена Реакционная вода	Гидратация оксида этилена	Реакционная масса	Сточные воды	Реактор	
Реакционная масса	Упаривание реакционной массы	Водно-гликолевый раствор	Сточные воды	Выпарная колонна	
Водно-гликолевый раствор	Ректификация	Кубовая жидкость	Сточные воды	Ректификационная колонна	
Кубовая жидкость	Выделение этиленгликоля	Этиленгликоль		Колонна	
Кубовая жидкость	Выделение диэтиленгликоля	Диэтиленгликоль		Колонна	
Кубовая жидкость	Выделение триэтиленгликоля	Триэтиленгликоль		Колонна	

4.3.3. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве оксида этилена и этиленгликолей

Текущие уровни потребления сырья и энергоресурсов при раздельном производстве оксида этилена и гликолей приведены в табл. 4.3.1 и 4.3.2 соответственно.

Таблица 4.3.1 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве оксида этилена окислением этилена чистым кислородом в пересчете на тонну окиси этилена

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Этилен	кг/т	–	812
Кислород	тыс. $м^3$/т	–	0,76
Теплоэнергия	Гкал/т	–	3,83
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	218
Топливный газ	кг у.т./т	–	39

Таблица 4.3.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве этиленгликолей в пересчете на тонну этиленгликоля

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Оксид этилена	кг/т	716,7	750
Теплоэнергия	Гкал/т	2,87	3,7
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	40,5
Вода оборотная	тыс. $м^3$/т	0,09	0,33
Холод	Гкал/т	–	0,01

Текущие уровни потребления сырья и энергоресурсов при совместном производстве оксида этилена и гликолей приведены в табл. 3.3.

Таблица 4.3.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при совместном производстве оксида этилена и этиленгликолей в пересчете на тонну оксида этилена эквивалентного

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Этилен	кг/т	680	885
Теплоэнергия	Гкал/т	2,2	3,6
Электроэнергия	кВт·ч/т	284	570
Природный газ	$м^3$/т	21,3	30,5

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при раздельном производстве оксида этилена и этиленгликолей, приведена в табл. 4.3.4–4.3.9 соответственно.

Таблица 4.3.4 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве оксида этилена окислением этилена чистым кислородом

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т оксида этилена		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,08	–
Метан	–	0,48	–
Углерода оксид (CO)	–	3,67	–
Этилен	–	0,41	–
Этиленгликоль (гликоль, этандиол-1,2)	–	0,10	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.3.5 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве этиленгликолей некаталитической гидратацией оксида этилена

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т этиленгликоля		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Этиленгликоль (гликоль, этандиол-1,2)	–	0,23	–
Диэтиленгликоль	–	0,08	–
Триэтиленгликоль	–	0,08	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.3.6 – Сбросы при производстве оксида этилена окислением этилена чистым кислородом

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т оксида этилена		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды сбрасываются в систему химически загрязненной канализации и в составе объединенного потока сточных вод предприятия отводятся на общие сооружения биологической очистки.	0,033	0,086	0,06

Таблица 4.3.7 – Сбросы при производстве этиленгликолей некаталитической гидратацией оксида этилена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т этиленгликоля		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды сбрасываются в систему химически загрязненной канализации и в составе объединенного потока сточных вод предприятия отводятся на общие сооружения биологической очистки.	–	0,45	–
pH		5,5	9	7,5

Таблица 4.3.8 – Отходы производства оксида этилена окислением этилена чистым кислородом

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т оксида этилена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализаторы, содержащие отработанные драгоценные металлы, отработанные (отработанный серебряный катализатор	3	Производство в целом (все этапы)	Утилизация		50	
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием цинка менее 70% отработанный	3	Производство в целом (все этапы)	Утилизация		15	
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием цинка менее 70% отработанный	3	Производство в целом (все этапы)	Утилизация		2,475	
Лом и отходы черных металлов, загрязненные нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15%)	4	Производство в целом (все этапы)	Утилизация		5	

Окончание таблицы 4.3.8

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т оксида этилена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы при пескоструйной, дробеструйной обработке металлических поверхностей (отработанная дробь после чистки трубок реакторов)	4	Производство в целом (все этапы)	Захоронение		90	

Таблица 4.3.9 – Отходы производства этиленгликолей некаталитической гидратацией оксида этилена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т этиленгликоля		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор-сульфокатионит на основе полистирола отработанный	4		Захоронение	–	0,065	–

Характеристика выбросов, сбросов, образующихся при совместном производстве оксида этилена и этиленгликолей, приведена в табл. 4.3.10–4.3.12 соответственно. Технологических отходов при совместном производстве оксида этилена и этиленгликолей не образуется.

Таблица 4.3.10 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при совместном производстве оксида этилена и этиленгликолей

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т окида этилена эквивалентного		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,23	
Метан		0,28	
Углерода оксид (CO)		0,88	
Этилен		0,90	
Этилена окись		0,04	
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.3.11 – Сбросы при совместном производстве оксида этилена и этиленгликолей

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т оксида этилена эквивалентного		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Сточные воды направляются в промышленную канализацию производства и в общем потоке с другими сточными водами направляются в централизованную систему водоотведения и далее на городские очистные сооружения.		256	
pH		6	9	

Таблица 4.3.12 – Отходы при совместном производстве оксида этилена и этиленгликолей

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т окида этилена эквивалентного		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Ионообменные смолы на основе полимера стирол-дивинилбензола отработанные	4	Стадия получения гликолей	Передача на обезвреживание	–	0,210	–
Катализатор цинкмедный отработанный	3	Стадия получения ОЭ	Передача на утилизацию	–	0,141	–
Сорбент на основе углерода отработанный при абсорбции окиси этилена и компримирования газов в производстве окиси этилена	3	Стадия получения ОЭ	Передача на размещение	–	0,017	–

4.4. Производство оксида пропилена

Оксид пропилена (окись пропилена, 1,2-эпоксипропан, химическая формула C_3H_6O) – один из крупнотоннажных продуктов основного органического и нефтехимического синтеза. Главным направлением его промышленного использования является синтез простых полиэфиров, из которых получают полиуретаны. В этой области используется 65–70% производимого оксида пропилена, около 20% вырабатываемого оксида пропилена превращают в моно- и дипропиленгликоли. Кроме того, из оксида пропилена в промышленных масштабах получают неионогенные ПАВ (проксанолы и проксамины), пропиленоксидные каучуки, аллиловый спирт, пропиленкарбонат, изопропаноламины.

Известны следующие методы получения ОП:

– хлоргидринный;

– электрохимический;

– эпоксидирование пропилена надкислотами;

– окисление пропилена молекулярным кислородом (в газовой и жидкой фазах; сопряженное окисление; в присутствии уксусной кислоты);

– окисление пропилена пероксидами углеводородов.

Основным промышленным способом получения оксида пропилена является окисление пропилена пероксидами углеводородов.

4.4.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

4.4.1.1. Технология совместного получения оксида пропилена и стирола

Технология совместного получения оксида пропилена и стирола описана в разделе 3.3.1.2

4.4.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве оксида пропилена

Информация по текущим уровням потребления ресурсов и эмиссиям в окружающую среду по совместному производству пропилена оксида и стирола приведены в разделе 3.3.2.

4.5. Производство метил-трет-бутилового эфира

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) представляет собой высокооктановый кислородосодержащий компонент, который используется как добавка в бензины для улучшения ряда их эксплуатационных свойств, в том числе экологических (значительное снижение оксида углерода, углеводородов и ароматических соединений в выхлопных газах автомобилей). Благодаря добавлению этого компонента происходит компаундирование базовых бензинов и обеспечивается значительное повышение детонационных свойств моторных топлив.

Сырьем для производства МТБЭ является метанол и изобутиленсодержащая фракция (ИИФ – изобутан-изобутиленовая фракция, БИФ – бутан-изобутиленовая фракция и прочие).

Синтез МТБЭ протекает в жидкой фазе в мягких условиях в присутствии твердого кислотного катализатора. Катализатором обычно выступает сульфированная ионообменная смола. В качестве катализаторов используют выпускаемые в промышленности ионообменные смолы типа «Пьюролайт», «Амберлист», «Леватит», КУ-2ФП и др. Температура реакции поддерживается на низком уровне и регулируется в довольно широких пределах.

4.5.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Действующие производства МТБЭ в РФ однотипны, технологические схемы различаются в небольших деталях, отдельных конструктивных узлах.

Технология производства МТБЭ состоит из следующих основных стадий:

- подготовки сырья;
- синтеза МТБЭ;
- выделения МТБЭ-ректификата (дебутанизацию);
- отмывку возвратной изобутановой фракции от метанола;
- выделения метанола из метанольной воды, в отдельных случаях термического обезвреживания.

Поточная схема процесса производства МТБЭ приведена на рис. 4.5.1.

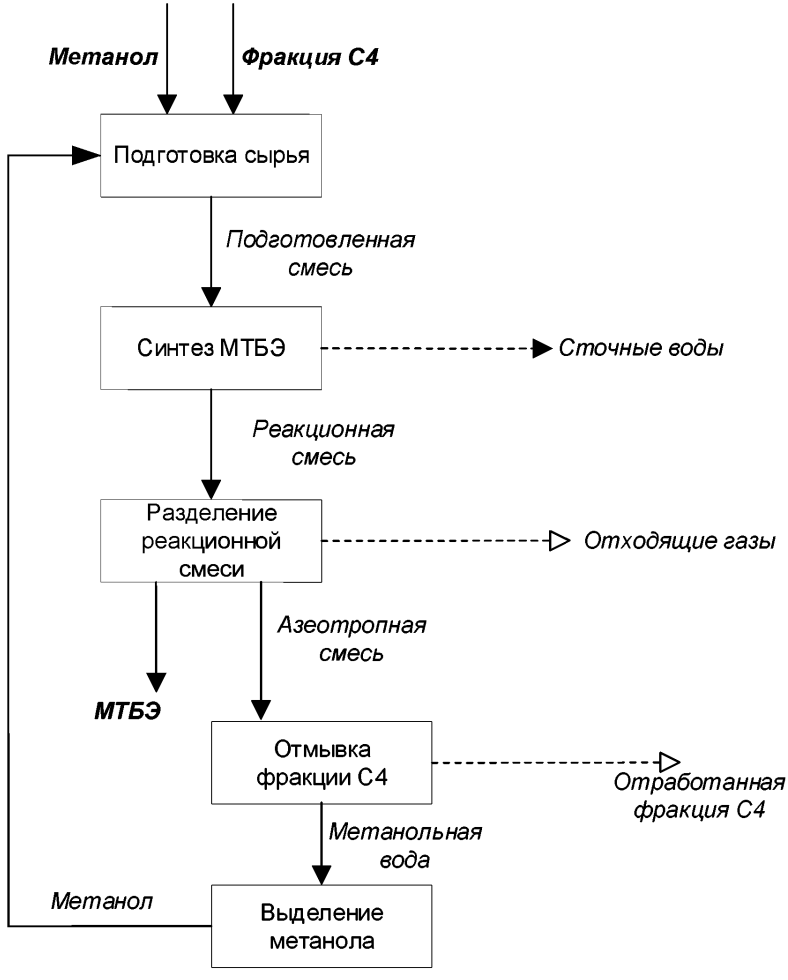


Рисунок 4.5.1 – Принципиальная схема производства МТБЭ

В качестве сырья – фракции С4 – используется возвратная изобутан-изобутиленовая фракция (ИИФ) или бутилен-изобутиленовая фракция (БИФ) и метанол. Дозировку метанола устанавливают в зависимости от содержания изобутилена в БИФ (ИИФ).

Смешанный поток метанола и фракции С4 подогревается в теплообменнике до температуры 20–60 °С и поступает в параллельно работающие трубчатые реакторы синтеза МТБЭ.

Процесс синтеза МТБЭ ведется при давлении 0,78–1,28 МПа и температуре не более 70 °С в присутствии кислотного катализатора.

Реакция синтеза МТБЭ является обратимой и экзотермической, поэтому для сня-

тия тепла реакции и поддержания температурного режима синтеза в межтрубное пространство реактора синтеза МТБЭ подается охлажденный до 40–65°С паровой конденсат.

Реакционная смесь из нижней части реактора синтеза МТБЭ подается в ректификационную колонну, где верхом отгоняют пары С4 углеводородов, содержащие метанол в виде азеотропной смеси, которая охлаждается в дефлегматорах оборотной водой до температуры 35 °С, образующийся углеводородный конденсат возвращается в ректификационную колонну в виде флегмы, а балансовый избыток подается на водную отмывку фракции С4 от метанола в колонну отмывки. Несконденсированные углеводороды поступают в сепаратор, откуда газовая фаза (через емкость) стравливается на факел. Кубовый продукт ректификационной колонны, товарный МТБЭ, откачивается на склад.

Отработанные углеводороды поступают в колонну отмывки. Колонна работает под давлением, создаваемым парами углеводородов, которое находится в пределах 0,39–0,54 МПа. Отмытая отработанная фракция С4 от метанола с верха колонны отмывки поступает в емкость, где происходит отстой унесенной воды,и далее откачивается потребителю.

Промывная вода из куба колонны отмывки подается в колонну на ректификацию, где при давлении верхом отгоняются пары метанола, конденсируются в дефлегматоре и собираются в емкости, откуда подается на орошение колонны в качестве флегмы, а избыток метанола возвращается в процесс синтеза МТБЭ. На некоторых установках метанольную воду ввиду ее малого количества целесообразно направлять на термическое обезвреживание.

Описание технологического процесса получения МТБЭ приведено в табл. 4.5.1.

Таблица 4.5.1 – Описание технологического процесса получения МТБЭ

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Метанол. Фракция С4	Подготовка сырья	Подготовленная смесь		Колонна	
Подготовленная смесь	Синтез МТБЭ	Реакционная смесь	Сточные воды	Колонна. Реактор	
Реакционная смесь	Разделение реакционной смеси	**МТБЭ.** Азеотропная смесь	Отходящие газы	Ректификационная колонна	
Азеотропная смесь	Отмывка фракции С4	Метанольная вода	Отработанная фракция С4	Колонна	
Метанольная вода	Выделение метанола	Метанол		Колонна	

4.5.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве МТБЭ

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.5.1.

Таблица 4.5.1 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве МТБЭ

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Изобутилен 100 % в БИФ или ИИФ	кг/т	630	700
Метанол	кг/т	365	400
Электроэнергия	кВт·ч/т	8,9	35
Теплоэнергия	Гкал/т	0,20	0,90

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве МТБЭ, приведена в табл. 4.5.2, 4.5.3, 4.5.4 соответственно.

Таблица 4.5.2 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве МТБЭ

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т МТБЭ		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	0,005	0,39	0,20
Метил-трет-бутиловый эфир	0,03	0,11	0,07
Метанол	0,02	0,06	0,04
Изобутан	0,18	0,21	0,20
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.5.3 – Сбросы при производстве МТБЭ

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т МТБЭ		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся в цех водоснабжения, канализации, нейтрализации и очистки промышленных сточных вод на сооружения биохимической очистки. На ряде предприятий очищенные сточные воды подаются в систему оборотного водоснабжения в качестве подпиточной воды.	0,11	0,3	0,21
pH, ед.		6,0	9,0	–
ХПК		1,1	1,5	1,3

Таблица 4.5.4 – Отходы производства МТБЭ

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т метанола		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор-сульфокатионит на основе полистирола отработанный	4	Синтез МТБЭ	Утилизация и (или) обезвреживание (или) рекуперация	0,12	0,57	0,35

4.6. Производство метил-трет-амилового и метил-втор- амиленового эфиров

Метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) и метил-втор-амиленовый эфир (МВАЭ) используются в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов, аналогично МТБЭ. Однако, в отличие от МТБЭ, МТАЭ и МВАЭ имеют более низкое давление насыщенных паров и большую теплоту сгорания.

Сырьем для производства МТАЭ является метанол и изоамиленсодержащая фракция, например, изопентан-изоамиленовая фракция (ИИФ).

Синтез МТАЭ протекает в жидкой фазе в мягких условиях в присутствии твердого кислотного формованного катализатора. Температура реакции поддерживается на низком уровне и регулируется в довольно широких пределах.

4.6.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

4.6.1.1. Описание технологического процесса получения МТАЭ и МВАЭ

Процесс синтеза эфиров C_6 основан на проведении селективного взаимодействия метанола с содержащимися в изопентан-изоамиленовой фракции изоамиленами при повышенной температуре и давлении, достаточном для перевода всех компонентов реакционной смеси в жидкое состояние.

Технология производства МТАЭ и МВАЭ состоит из следующих основных стадий:

- подготовки сырья;
- синтеза;
- разделения реакционной смеси;
- отмывки возвратной фракции С5 от метанола;
- выделения метанола из метанольной воды.

Поточная схема производства МТАЭ и МВАЭ приведена на рис. 4.6.1.

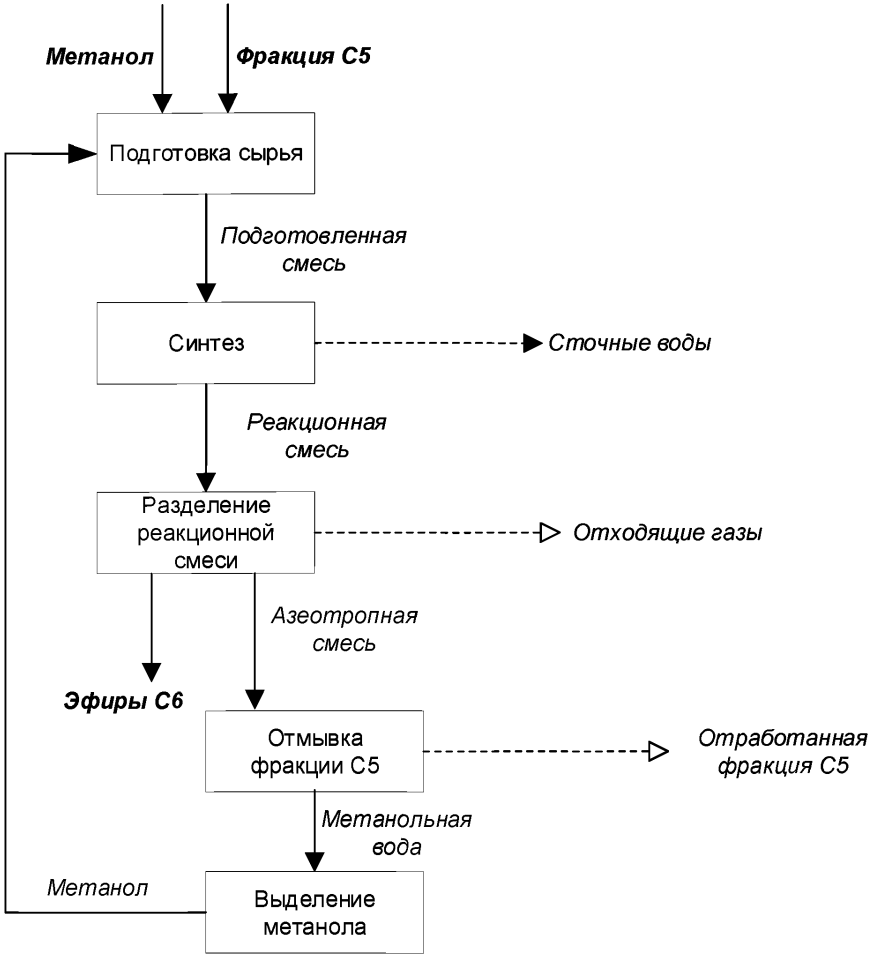


Рисунок 4.6.1. Принципиальная схема производства МТАЭ

Нагретые фракция С5 и метанол, предварительно смешанные в заданном соотношении, поступают в реактор, предназначенный для синтеза.

В трубную часть реакторов загружают катализатор. Во время прохождения через слой катализатора из изоамиленов происходит синтез основного количества МТАЭ. Реакционная шихта из реакторов, содержащая в своем составе эфиры C_6, непрореагировавший метанол поступает в ректификационную колонну.

Куб колонны обогревается выносным кипятильником Т-5, в межтрубное пространство которого подается пар. С верха колонны отгоняется непрореагировавшая фракция С5 и непрореагировавший метанол, пары которых конденсируются в дефлегматоре, охлаждаемом водой, и поступают в емкость. Часть дистиллята подается в колонну в

виде флегмы, а часть в виде рецикла через подогреватель подается в реакторы синтеза. Периодически, по мере накопления инертных (не вступивших в реакцию) углеводородов в системе, часть углеводородов откачивается в абсорбент. С тарелок колонны производится отбор эфира С6, пары которого конденсируются в аппарате воздушного охлаждения.

Также в некоторых технологических процессах аппаратное оформление предусматривает наличие в технологическом процессе реакционно-ректификационных аппаратов.

Описание технологического процесса получения МТАЭ и МВАЭ приведено в табл. 4.6.1.

Таблица 4.6.1 – Описание технологического процесса получения МТАЭ и МВАЭ

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Метанол. Фракция С5	Подготовка сырья	Подготовленная смесь		Колонна	
Подготовленная смесь	Синтез МТАЭ и МВАЭ	Реакционная смесь	Сточные воды	Колонна. Реактор	
Реакционная смесь	Разделение реакционной смеси	**МТАЭ или МВАЭ.** Азеотропная смесь	Отходящие газы	Ректификационная колонна	
Азеотропная смесь	Отмывка фракции С5	Метанольная вода	Отработанная фракция С5	Колонна	
Метанольная вода	Выделение метанола	Метанол		Колонна	

4.6.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве МТАЭ и МВАЭ

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.6.2.

Таблица 4.6.2 – Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве МТАЭ и МВАЭ

Наименование	Единицы измерения	Расход		
		Синтез МТАЭ с использованием РРК	Синтез МТАЭ без использования РРК	Синтез МВАЭ без использования РРК
Фракция пипирилен-изоамиленовая,	кг/т	—	—	900
Фракция пипириленовая	кг/т	—	1010	1010
Фракция изопентановая	кг/т	960	—	—
Метанол	кг/т	340	362	362
Электроэнергия	кВт·ч/т	83,56	67,97	67,97
Теплоэнергия	Гкал/т	2,3	2,55	2,55

Характеристика выбросов, сбросов, образующихся при производстве МТАЭ и МВАЭ, приведена в табл. 4.6.3, 4.6.4 соответственно.

Таблица 4.6.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве МТАЭ и МВАЭ

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т эфира С6		
	Синтез МТАЭ с использованием РРК	Синтез МТАЭ без использования РРК	Синтез МВАЭ без использования РРК
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	2,5		3,6

Таблица 4.6.4 – Сбросы при производстве МТАЭ и МВАЭ

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т эфира С6		
		Синтез МТАЭ с использованием РРК	Синтез МТАЭ без использования РРК	Синтез МВАЭ без использования РРК
ХПК	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся в цех водоснабжения, канализации, нейтрализации и очистки промышленных сточных вод на сооружения биохимической очистки	—	0,025	0,16
pH, ед.		—	—	6,5-11,0

4.7. Производство этанола

Этанол (этиловый спирт, метилкарбинол, химическая формула – C_2H_5OH), вырабатываемый из непищевого растительного сырья, используется в качестве растворителя в различных отраслях промышленности, для изготовления различной химической продукции, а также в качестве оксигенатной добавки к автомобильным топливам.

4.7.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Основной промышленный способ получения – прямая гидратация этилена в газовой фазе при высоких температурах и давлениях. Катализатором процесса гидратации является ортофосфорная кислота, нанесенная на силикагелевый носитель.

Процесс прямой гидратации этилена включает следующие стадии:

- компримирование этилена;
- приготовление парогазовой смеси и ее подогревание;
- контактирование парогазовой смеси с катализатором;
- нейтрализацию фосфорной кислоты, уносимой из реактора;
- охлаждение парогазовой смеси и конденсацию паров спирта и воды;
- ректификацию спирта-сырца.

Поточная схема процесса производства этанола приведена на рис. 4.7.1.

Свежий и рециркулирующий этилен сжимают до 8 МПа в компрессоре, смешивают с рециркулирующим водным конденсатом и нагревают в теплообменнике горячими реакционными газами. Затем смесь дополнительно нагревают до 280–330°С и подают в реактор. Реакционные газы содержат пары фосфорной кислоты, и их прежде всего нейтрализируют, впрыскивая водный раствор NaOH. Образующиеся фосфаты отделяют в солеотделителе. Тепло газов утилизируют в теплообменнике, и после дополнительного охлаждения в водяном холодильнике разделяют жидкую и газовую фазы в сепараторе высокого давления.

Газы, содержащие пары спирта, улавливают водой в абсорбере. Освобожденный от спирта газ рециркулируют с помощью компрессора, но часть его сбрасывают в линию топливного газа, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей. Водный конденсат после сепаратора и жидкость из абсорбера дросселируют и в сепараторе низкого давления отделяют от растворенных газов, которые используют как топливо. Из сепаратора вытекает 15-процентный водный раствор этанола, содержащий диэтиловый эфир, ацетальдегид и низкомолекулярные полимеры этилена. Этот раствор подвергают ректификации. В первой отгоняют наиболее летучие диэтиловый эфир и ацетальдегид, а во второй – этанол (в виде азеотропной смеси, содержащей 95% спирта и 5% воды.

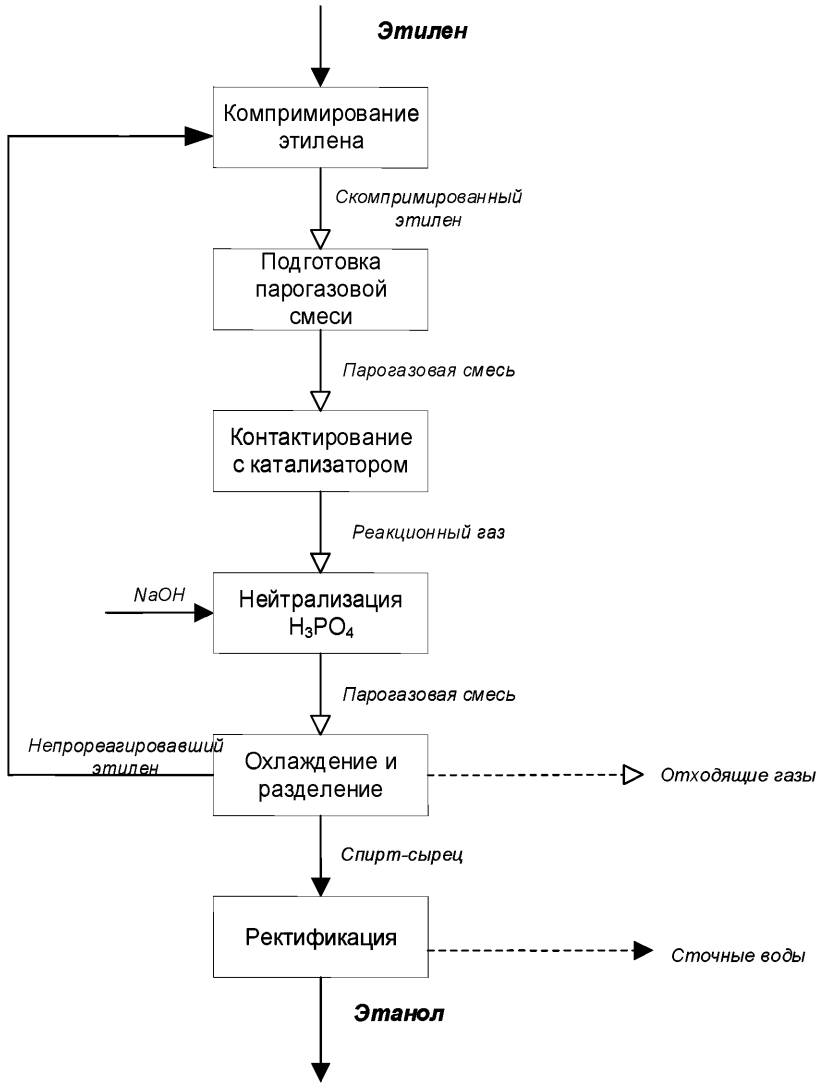


Рисунок 4.7.1 – Поточная схемы производства этанола прямой гидратацией этилена

Для получения синтетического технического этилового спирта с концентрацией не менее 99%, как правило, применяют установку, предназначенную для получения осушенного спирта методом дистилляции и обезвоживания на молекулярных ситах. Полученный спирт синтетический технический с концентрацией не менее 99% откачивается в товарно–сырьевой парк.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.7.1.

Таблица 4.7.1 – Описание технологического процесса получения этанола прямой гидратацией этилена

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Этилен. Непрореагировавший этилен	Компримирование	Скомпримированный этилен		Компрессор	
Скомпримированный этилен	Подготовка парогазовой смеси	Парогазовая смесь		Теплообменник	
Парогазовая смесь	Контактирование с катализатором	Реакционный газ		Реактор	
Реакционный газ. Раствор NaOH	Нейтрализация фосфорной кислоты	Парогазовая смесь		Реактор	
Парогазовая смесь	Охлаждение разделение	Спирт-сырец Непрореагировавший этилен	Отходящие газы	Сепаратор. Абсорбер	
Спирт-сырец	Ректификация	Этанол. Этиловый эфир. Ацетальдегид	Сточные воды	Колонна	

4.7.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве этанола

Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве этанола приведены в табл. 4.7.2.

Таблица 4.7.2 – Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве этанола

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Электроэнергия	кВт·ч/т		1100
Теплоэнергия	Гкал/т		5,02
Вода оборотная	$м^3$/т		930

Характеристика выбросов, образующихся при производстве этанола прямой гидратацией этилена, приведена в табл. 4.7.3.

Таблица 4.7.3 – Текущие уровни выбросов при производстве этанола прямой гидратацией этилена

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т этанола		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,93	–
CO	–	1,85	–
Сумма углеводородов предельных (без метана)	–	6,6	–

4.8. Производство бутиловых спиртов и 2-этилгексанола

4.8.1. Производство бутиловых спиртов

Бутиловые спирты широко применяются как растворители, в производстве пластификаторов, бутилацетатов, бутилакрилатов, стабилизаторов и пр.

Бутиловые спирты нашли широкое применение как растворители в лакокрасочной промышленности, в производстве пластификаторов, бутилацетатов, бутилакрилатов, стабилизаторов.

4.8.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

4.8.1.1.1. Технология получения бутиловых спиртов методом оксосинтеза на кобальтовой каталитической системе

Процесс оксосинтеза – основной способ получения бутиловых спиртов. Производство спиртов включает в себя три основных этапа:

– получение синтез-газа и водорода;
– получение альдегидов;
– получение спиртов.

Поточная схема процесса получения бутиловых спиртов оксосинтезом на кобальтовой каталитической системе приведена на рис. 4.8.1.

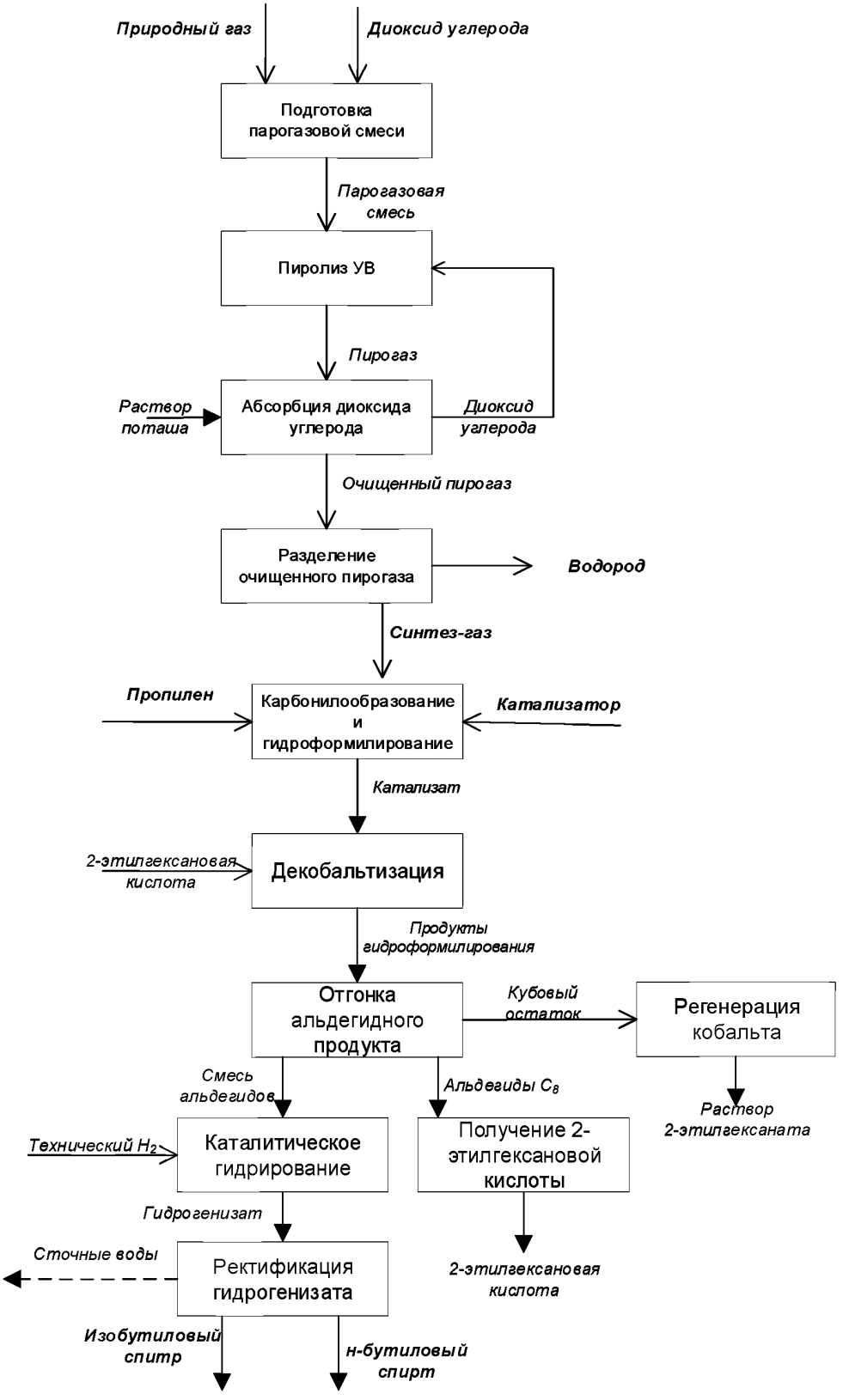


Рисунок 4.8.1 – Поточная схема получения бутиловых спиртов оксисинтезом на кобальтовой каталитической системе

Сырье – природный газ – после подогрева очищается от сернистых соединений и

смешивается с углекислым газом, водяным паром в заданном объемном соотношении. Парогазовая смесь поступает в реакционные трубы печи, заполненные катализатором. В трубах печи происходит процесс пиролиза углеводородов за счет тепла сгорания топливного газа.

После печи продукты пиролиза очищают от диоксида углерода раствором горячего поташа.

Очищенный от диоксида углерода пирогаз охлаждается и отделяется от влаги, после чего пирогаз разделяют на водород (98 и 99%) и смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ).

Раствор карбонилов кобальта, синтез-газ и пропилен поступают в реактор, в котором осуществляется процесс гидроформилирования пропилена. В ходе синтеза образуются н-масляный и изомасляный альдегиды.

Продукты гидроформилирования, выходящие из реактора, поступают в сепаратор. Выделяющиеся из жидкости в сепараторе газы (в основном смесь CO и H_2) дросселируются и сбрасываются в топливную сеть. Далее продукты гидроформилирования подаются на окислительную декобальтизацию.

Стадия окислительной декобальтизации предназначена для перевода карбонилов кобальта, содержащихся в продуктах гидроформилирования, в термоустойчивую форму соли кобальта органических кислот путем обработки продуктов гидроформилирования кислородом воздуха при избытке органических кислот.

Образующиеся термически устойчивые маслорастворимые соли кобальта органических кислот при последующей ректификации продуктов декобальтизации остаются в кубовом остатке и возвращаются на стадию карбонилообразования, где вновь переводятся в карбонилы кобальта.

Продукты гидроформилирования из сепаратора поступают в реактор декобальтизации. В реактор также подается воздух и 2-этилгексановая кислота. После реактора продукт гидроформилирования содержит кобальт в виде солей и проходит последовательно два сепаратора. После сепараторов продукты гидроформилирования подаются на стадию ректификации, в результате которой выводится изомасляный альдегид, н-масляный альдегид, альдегиды C_8.

Кубовый кобальтсодержащий остаток поступает в отделение гидроформилирования, из него извлекается кобальт путем обработки уксусной кислотой. Полученный ацетат кобальта используется для приготовления свежего катализатора – солей кобальта высших органических кислот.

Гидрирование изомасляного (ИМА) и н-масляного (НМА) альдегидов до соответствующих бутиловых спиртов осуществляется в паровой фазе в реакторах трубчатого типа. Как правило, из имеющихся параллельно работающих четырех систем три работают по схеме переработки ИМА, а одна – по схеме переработки НМА.

Изомасляный альдегид подается в емкость, далее подается в подогреватель, туда же поступает свежий водород. Процесс гидрирования происходит в реакторах в присутствии медьсодержащих катализаторов. Гидрогенизат выводится через сепаратор и далее подается на узел ректификации.

Н-масляный альдегид подается в емкость, далее аналогично схеме гидрирования ИМА совместно с водородом направляется в один из реакторов. Гидрогенизат выводится в емкость и далее подается на узел ректификации.

Дополнительным источником бутиловых спиртов является бутанольно-бутилформиатная фракция (ББФФ), представляющая собой сложную смесь, содержащую до 60% масс. бутилформиатов и до 40% масс. бутиловых спиртов.

Кроме того, могут происходить побочные реакции, например, образование масляных альдегидов за счет процесса дегидрирования бутиловых спиртов, образование ВКП. Полученные бутиловые спирты подаются на ректификацию.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.8.1.

Таблица 4.8.1 – Описание технологического процесса получения бутиловых спиртов методом оксосинтеза на кобальтовой каталитической системе

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Природный газ. Диоксид углерода	Подготовка парогазовой смеси	Парогазовая смесь			
Парогазовая смесь	Пиролиз углеводородов	Пирогаз		Печь пиролиза. Колонна	
Пирогаз Раствор поташа	Абсорбция диоксида углерода	Очищенный пирогаз. Диоксид углерода		Колонна	
Очищенный пирогаз	Разделение очищенного пирогаза	Водород. Синтез-газ		Сепаратор Компрессор	
Синтез-газ. Пропилен. Катализатор	Карбонилообразование и гидроформилирование	Катализат		Реактор	
Катализат. 2-этилгесановая кислота	Декобальтизация	Продукты гидроформилирования		Реактор	

Окончание таблицы 4.8.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Продукты гидроформилирования	Отгонка альдегидного продукта	Кубовый осадок. Альдегиды C_8. Смесь альдегидов		Ректификационная колонна	
Кубовый остаток	Регенерация кобальта	Раствор 2-этилгексаната		Колонна	
Альдегиды C_8	Получение 2-этилгексановой кислоты	2-этилгексановая кислота		Реактор	
Смесь альдегидов. Технический водород	Каталитическое гидрирование	Гидрогенизат	Отходящие газы	Реактор	
Гидрогенизат	Ректификация гидрогенизата	Изобутиловый спирт. н-бутиловый спирт	Сточные воды	Ректификационная колонна	

4.8.1.1.2. Технология получения бутиловых спиртов методом оксосинтеза по нафтенатно-испарительной схеме

В этой схеме оксопроцесса кобальт вводится в виде нафтеновой соли в различных растворителях: толуоле, углеводородах, кубовых остатках собственного оксопроцесса и др.

Поточная схема процесса получения бутиловых спиртов оксосинтезом по нафтенатно-испарительной схеме приведена на рис. 4.8.2.

Синтез-газ и раствор нафтената кобальта в растворителе – кубовом остатке подаются в реактор карбонилообразования. Реакция образования карбонилов кобальта протекает при температуре 165–175 °С и давлении не более 300 кгс/см^2 с незначительным тепловыделением.

Полученный раствор карбонилов кобальта поступает в реактор гидроформилирования, в который также подаются пропилен и синтез-газ (смесь CO и H_2). Реакция гидроформилирования протекает в двух последовательно соединенных реакторах гидроформилирования при температуре не выше 150 °С и давлении не более 300 кгс/см^2 со значительным выделением тепла. В ходе синтеза образуются н-масляный и изомасляный альдегиды.

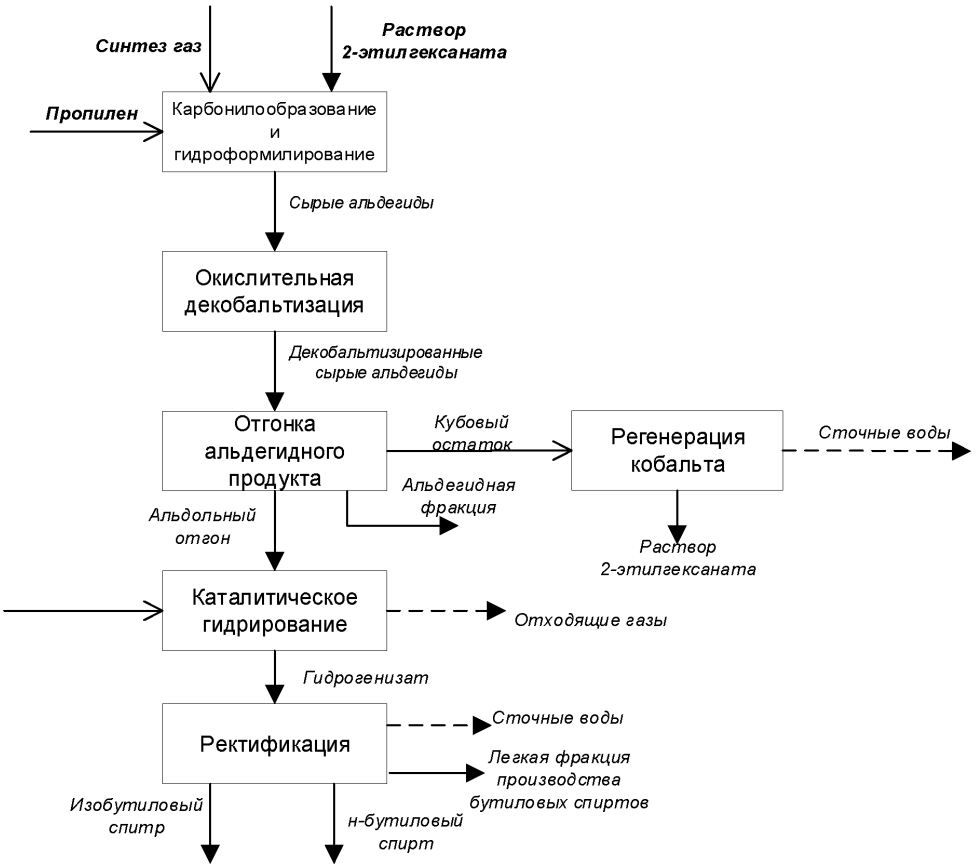


Рисунок 4.8.2 – Поточная схема получения бутиловых спиртов оксисинтезом по нафтенатно-испарительной схеме

Тепло реакции гидроформилирования отводится через теплоснимающую поверхность, размещенную в реакторах (трубки Фильда), конденсатом водяного пара, который циркулирует в замкнутой системе теплосъема.

Жидкие продукты гидроформилирования – сырые альдегиды – подаются в отделение окислительной декобальтизации, в реактор окисления, после реактора реакционная смесь, содержащая 2-этилгексанат кобальта, последовательно проходит два сепаратора, после чего декобальтизированные сырые альдегиды направляются в отделение отгонки.

Разделение осуществляется методом однократного испарения в атмосферном и вакуумном испарителях с последующей сепарацией парожидкостной смеси. Декобальтизированные сырые альдегиды в виде парожидкостной смеси поступают в атмосферный сепаратор для отделения паров от жидкого остатка. Кубовый продукт атмосферного сепаратора подается на доиспарение в вакуумный сепаратор. Кубовый продукт вакуумного сепаратора, содержащий 2-этилгексанат кобальта, направляется на регенерацию. Часть органического слоя атмосферного и вакуумного дистиллятов (альдегидный отгон)

после расслаивания направляется на производство 2-этилгексанола, а основная часть поступает в отделение каталитического гидрирования.

Реакция гидрирования протекает при давлении не более 305 кгс/см^2 и температуре 280–320 °С со значительным выделением тепла (260 ккал/кг альдегидов). Отвод тепла и поддержание требуемого температурного режима процесса осуществляются подачей холодного циркуляционного газа в реактор на корзины, в которых располагается катализатор.

Альдегидное сырье смешивается с водородом и поступает в реактор гидрирования. После реактора гидрогенизат проходит последовательно сепараторы высокого и низкого давления. В сепараторах происходит выделение растворенных в гидрогенизате газов (основную часть составляет водород), направляемых в факельную сеть. После стадии гидрирования гидрогенизат направляется в отделение ректификации.

В отделении ректификации осуществляется получение товарных бутиловых спиртов (нормального и изобутилового) методом четкой ректификации при атмосферном давлении. Доизвлечение бутанолов и отделение их от высококипящих продуктов уплотнения осуществляются вакуумной ректификацией. Очистка бутиловых спиртов от примесей метанола, альдегидов, бутилформиата и простых эфиров осуществляется азеотропной ректификацией. Для образования азеотропа в колонны выделения бутиловых спиртов предусмотрена подача воды.

Дистиллятный продукт колонн выделения бутиловых спиртов – «головка» эфирная производства бутиловых спиртов – направляется на узел переработки эфирной «головки». Извлеченное из «головки» эфирной дополнительное количество бутиловых спиртов – спирт-сырец – возвращается на ректификацию.

Побочные продукты производства – кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов и фракция легкая производства бутиловых спиртов – направляются из отделения ректификации в промышленный парк ЛВЖ для дальнейшей перекачки в товарно-сырьевой цех. Промышленный парк ЛВЖ предназначен для приема, хранения и выдачи на дальнейшую переработку промежуточных и побочных продуктов производства бутиловых спиртов.

На производстве предусмотрен парк сжиженного газа для приема, хранения и выдачи в производство пропилена.

Часть кубового продукта вакуумного сепаратора с отделения отгонки, подлежащая выводу из системы, поступает на регенерацию с целью извлечения кобальта. Извлечение кобальта из кубового остатка осуществляется в экстракторе водным раствором уксусной кислоты. При перемешивании происходит взаимодействие уксусной кислоты с 2-этилгексанатом кобальта с образованием ацетата кобальта и раствора 2-этилгексановой кислоты в кубовом остатке.

Кубовый остаток после извлечения кобальта освобождается от водной фазы и направляется на сжигание на термическое обезвреживание в качестве топлива. Для восполнения потерь кобальта в системе предусмотрено поступление ацетата кобальта.

Приготовление раствора 2-этилгексаната кобальта в кубовом остатке необходимой концентрации осуществляется в колонне, при атмосферном давлении и высокой

температуре происходит обменная реакция между ацетатом кобальта и 2-этилгексановой кислотой с образованием 2-этилгексаната кобальта и уксусной кислоты. Готовый раствор 2-этилгексаната кобальта в кубовом остатке после охлаждения направляется на стадию карбонилообразования.

На установку термического обезвреживания сточных вод направляются загрязненные органикой сточные воды и газовые сдувки системы азотного «дыхания», в качестве топлива используется кубовый остаток отделения регенерации кобальта. Сточная вода в распыленном состоянии вводится в высокотемпературную зону (до 1220°С) продуктов горения органического топлива. При смешении в зоне высокой температуры потоков газов, воздуха и распыленных капель сточной воды происходят полное испарение капель воды и термическое разложение в ней органических продуктов с последующим их окислением кислородом воздуха.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.8.2.

Таблица 4.8.2 – Описание технологического процесса получения бутиловых спиртов методом оксосинтеза по нафтенатно-испарительной схеме

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Синтез-газ. Пропилен. Раствор 2-этилгексаната	Карбонилообразование и гидроформилирование	Сырые альдегиды		Реактор	
Сырые альдегиды	Окислительная декобальтизация	Декобальтизированные сырые альдегиды		Реактор	
Декобальтизированные сырые альдегиды	Отгонка альдегидного продукта	Кубовый остаток. Альдольный отгон. Альдегидная фракция		Сепаратор	
Кубовый остаток	Регенирация кобальта	Раствор. 2-этилгексаната	Сточные воды	Колонна	

Окончание таблицы 4.8.2

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Альдольный отгон. Технический водород	Каталитическое гидрирование	Гидрогенизат	Отходящие газы	Реактор	
Гидрогенизат	Ректификация	Изобутиловый спирт. н-бутиловый спирт	Легкая фракция углеводородов. Сточные воды	Колонна	

4.8.1.1.3. Технология получения бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида

Метод производства н-бутилового спирта основан на получении альдоля посредством альдольной конденсации ацетальдегида, дегидратации полученного альдоля в кротоновый альдегид с его последующим гидрированием в н-бутиловый спирт и представляет собой следующий многостадийный процесс:

– альдольная конденсация ацетальдегида в альдоль;

– дегидратация альдоля, с получением кротонового альдегида;

– ректификация смеси продуктов дегидратации с целью выделения кротонового альдегида;

– гидрирование кротонового альдегида в паровой фазе на меднохромовом катализаторе, с получением бутанола-сырца;

– азеотропная осушка бутанола-сырца;

– гидрирование обезвоженного бутанола под давлением на хромоникелевом катализаторе (жидкофазное гидрирование);

– ректификация прогидрированного бутанола;

– отпарка фузельных вод (кубовых остатков) от органики (кротонового альдегида и бутанола) и очистка газовых выбросов;

– гидрирование «легкой фракции»;

– ректификация прогидрированной «легкой фракции».

Поточная схема процесса производства бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида приведена на рис. 4.8.3.

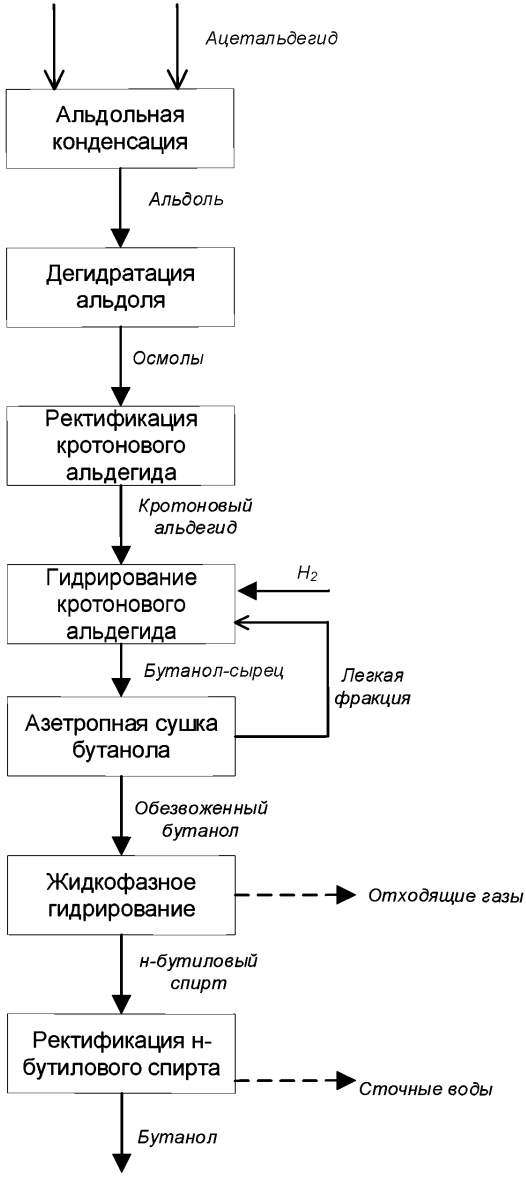


Рисунок 4.8.3 – Принципиальная технологическая схема получения бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида

Процесс альдольной конденсации ацетальдегида осуществляется в альдолизационной колонне.

Сущность процесса альдольной конденсации заключается в том, что основание (щелочь) катализирует (инициирует) процесс альдольной конденсации. Температура в зоне реакции 40–50°С.

Сущность процесса дегидратации альдоля – молекула воды отщепляется от одной молекулы альдоля. Катализатором процесса является уксусная кислота и ее соли (кислая среда). В результате реакции дегидратации образуется ненасыщенное (непредельное) соединение – кротоновый альдегид. Также в результате воздействия высоких температур образуются «осмолы» – продукты глубокой конденсации и полимеризации альдоля и ацетальдегида.

Альдоль поступает на узел дегидратации, который предназначен для получения кротонового альдегида. Пары кротонового альдегида и ацетальдегида конденсируются и поступают в колонну ректификации для разделения фракций. Кротоновый альдегид направляется на установку гидрирования, ацетальдегид возвращается в процесс.

Гидрирование кротонового альдегида в бутанол производится на меднохромовом катализаторе. Полученный бутанол - сырец, подается на ректификацию для отгонки легких углеводородов и обезвоживания бутанола.

Гидрирование карбонильных и непредельных соединений обезвоженого бутанола происходит в реакторе на никельхромовом катализаторе. Водородные сдувки (избыток водорода), содержащие пары бутанола, подаются в цех по производству ацетилена.

Бутанол после жидкофазного гидрирования подается на продуктовую колонну ректификации. Пары бутанола и низкокипящих компонентов, содержащихся в обезвоженном бутаноле, из колонны поступают в дефлегматор, охлаждаемый оборотной водой, где конденсируются и, частично, охлаждаются. С одной из тарелок колонны ректификации отбирается бутанол-ректификат (готовая продукция).

Кондиционный бутанол из емкостей, по мере накопления, откачивается на склад сырья и готовой продукции.

Очистка фузельных вод осуществляется в отпарных колоннах, очищенные сточные воды сбрасываются по системе промышленной оргзагрязненной канализации на очистные сооружения.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.8.3.

Таблица 4.8.3 – Описание технологического процесса получения бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Ацетальдегид. Раствор едкого натра	Альдольная конденсация	Альдоль		Колонна	Абсорбер
Альдоль. Раствор уксусной кислоты	Дегидратация альдоля	Осмолы		Колонна	
Осмолы	Ректификация кротонового альдегида	Кротоновый альдегид		Ректификационная колонна	
Кротоновый альдегид. Водород	Гидрирование кротонового альдегида	Бутанол-сырец. Легкая фракция		Колонна	
Обезвоженный бутанол	Гидрирование бутанола	н-бутиловый спирт	Отходящие газы	Колонна	
н-бутиловый спирт	Ректификация н-бутилового спирта	Бутанол	Сточные воды	Колонна	

4.8.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве бутиловых спиртов

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве бутиловых спиртов приведены в табл. 4.8.4–4.8.6.

Таблица 4.8.4 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве бутиловых спиртов методом оксосинтеза на кобальтовой каталитической системе

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Пропилен	кг/т	696	726
Синтез-газ	$м^3$/т	–	970
Электроэнергия	кВт·ч/т	91	130
Теплоэнергия	Гкал/т	1,81	2,28

Таблица 4.8.5 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве бутиловых спиртов методом оксосинтеза по нафтенатно-испарительной схеме

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Пропилен	кг/т	699	703
Синтез-газ	$м^3$/т	1124	1134
Электроэнергия	кВт·ч/т	193	207
Теплоэнергия	Гкал/т	4,14	4,15

Таблица 4.8.6 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Альдегид уксусный технический	кг/т	–	1350
Водород	$м^3$/т	–	1100
Кислота уксусная синтетическая	кг/т	–	14,5
Электроэнергия	кВт·ч/т	57	65
Теплоэнергия	Гкал/т	–	4,05
Холод (захоложенная вода)	Гкал/т	–	0,49

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве бутиловых спиртов, приведена в табл. 4.8.7–4.8.15 соответственно.

Таблица 4.8.7 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве бутиловых спиртов методом оксосинтеза на кобальтовой каталитической системе

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутиловых спиртов		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	2,08	–
Углерода оксид (CO)	–	1,33	–
Метан	–	0,03	–
Спирт бутиловый		0,21	
Серы диоксид	–	0,02	–
Пропилен	–	0,77	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.8.8 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве бутиловых спиртов методом оксосинтеза по нафтенатно-испарительной схеме

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутиловых спиртов		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,36	–
Углерода оксид (CO)	–	1,56	–
Метан	–	0,002	–
Пропилен	–	0,002	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.8.9 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутилового спирта		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Аммиак	–	0,69	–
Спирт бутиловый	–	0,53	–
Ацетальдегид	–	0,54	–
Кислота уксусная	–	0,08	–

Таблица 4.8.10 – Сбросы при производстве бутиловых спиртов методом оксосинтеза по кобальтовой технологии

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т бутиловых спиртов		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Бутанол	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся в цех водоснабжения, канализации, нейтрализации и очистки промышленных сточных вод на сооружения биохимической очистки.	–	6,63	–
ХПК		–	11	–
pH		7,1	10,5	–

Таблица 4.8.11 – Сбросы при производстве бутиловых спиртов методом оксосинтеза по нафтенатно-испарительной схеме

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т бутиловых спиртов		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Метанол (метиловый спирт)	Часть сточных вод направляется на установку термического обезвреживания сточных вод. Часть сточных вод поступают на очистку на локальные очистные сооружения	–	0,002	–
Нефтепродукты		–	0,08	–
ХПК		–	0,92	–

Таблица 4.8.12 – Сбросы при производстве бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т бутиловых спиртов		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся на сооружения биологической очистки методом нитри-денитрификации	–	267	–

Таблица 4.8.13 – Отходы производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза по кобальтовой технологии

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т бутиловых спиртов		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия активного содержащий палладий отработанный	3	Производство бутиловых спиртов	Использование в качестве лома цветных металлов	–	0,04	–
Катализатор цинкмедный отработанный	3	Производство бутиловых спиртов	Использование в качестве лома цветных металлов	–	0,15	–

Таблица 4.8.14 – Отходы производства бутиловых спиртов методом оксосинтеза по нафтенатно-испарительной схеме

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т бутиловых спиртов		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее Значение
Отходы от зачистки оборудования для транспортирования, хранения и подготовки газа, газового конденсата и нефтегазоконденсатной смеси	3	Зачистка оборудования для транспортирования, хранения и подготовки газа, газового конденсата и нефтегазоконденсатной смеси	сжигание отхода	–	0,07	–

Окончание таблицы 4.8.14

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т бутиловых спиртов		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее Значение
Отходы минеральных масел индустриальных	3	Обслуживание технологического оборудования, замена масла	Очистка и повторное использование	–	0,24	–
Отходы минеральных масел компрессорных	3	Обслуживание технологического оборудования, замена масла	Очистка и повторное использование	–	0,24	–

Таблица 4.8.15 – Отходы производства бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т бутиловых спиртов		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор никель-хромовый отработанный	2	Гидрирование примесей карбонильный соединений бутанола-сырца на никель-хромовом катализаторе	–	–	0,88	–
Катализатор на основе оксида меди с содержанием хрома менее 15,0% отработанный	2	Получение бутанола-сырца на медно-хромовом катализаторе	–	–	1,87	–

Окончание таблицы 4.8.15

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т бутиловых спиртов		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Жидкие отходы азеотропной осушки н-бутилового спирта, содержащие легкокипящие углеводороды	3	Предварительная ректификация бутанола-сырца и выделение легкокипящих примесей и воды	Термическое обезвреживание	–	31,17	–
Отходы производства н-бутилового спирта, содержащие конденсированные высококипящие углеводороды	3	Окончательная ректификация бутанола-сырца и выделение примесей	Термическое обезвреживание	–	71,12	–

4.8.2. Производство 2-этилгексанола

Производство 2-этилгексанола технологически неразделимо связано с производством бутиловых спиртов, поэтому его описание приведено непосредственно после производства бутиловых спиртов.

2-этилгексанол (химическая формула $C_8H_{18}O$) – органическое соединение, относящееся к классу спиртов. Более 65% производимого в мире 2-этилгексанола идет на производство пластификаторов, самым распространенным из них пока является диоктилфталат (ДОФ).

2-этилгексанол используется также для приготовления сложноэфирных смазок и эмульгаторов, присадок к топливам и маслам и как растворитель многих олигомеров и полимеров.

4.8.2.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Синтез 2-этилгексанола из масляного альдегида состоит из двух стадий:

– альдольной конденсации масляного альдегида с образованием 2-этилгексеналя;

– гидрирования 2-этилгексеналя в 2-этилгексанол.

В качестве исходного вещества для синтеза 2-этилгексанола выступает н-масляный альдегид, поэтому установки получения 2-этилгексанола обычно входят в единый производственный комплекс с установками оксосинтеза.

Поточная схема процесса производства 2-этилгексанола приведена на рис. 4.8.4.

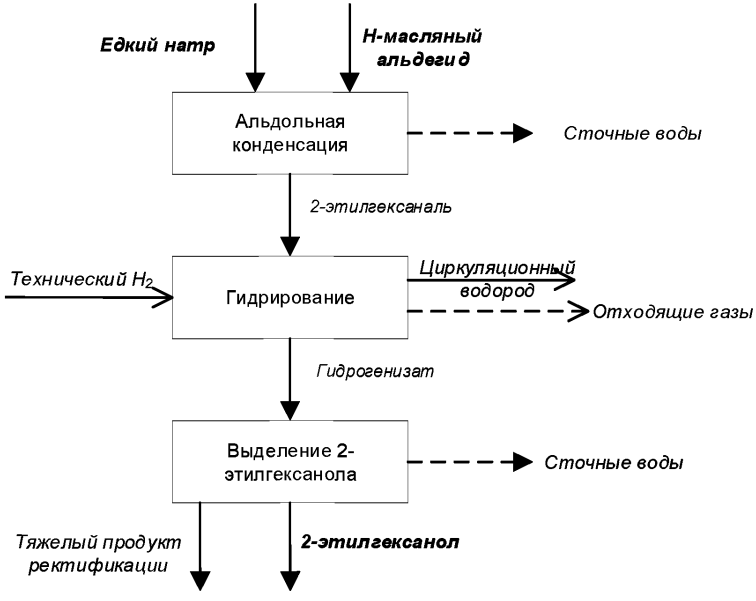


Рисунок 4.8.4 – Принципиальная технологическая схема получения 2-этилгексанола

Процесс конденсации нормального масляного альдегида в 2-этилгексеналь осуществляется в альдокротонизаторе при температуре 120–150 °С и давлении 0,39–0,69 МПа в присутствии катализатора – раствора натра едкого. Данная смесь на выходе из реактора поступает в отстойник, где разделяется на органический слой – 2-этилгексеналь и водный слой, содержащий щелочь и соли натрия. После разделения в органический слой для лучшего удаления щелочи дополнительно подается вода и повторно отстаивается. Очищенный от щелочи 2-этилгексеналь поступает на стадию гидрирования. Отработанная щелочь и промывные воды поступают на утилизацию.

2-этилгексеналь подогревается паром в кожухотрубчатом теплообменнике, смешивается с потоком водорода и подается в трубное пространство реактора. Гидрирование 2-этилгексеналя осуществляется на катализаторе, которым заполнены трубки реактора. После реакторов гидрирования продукт – 2-этилгексанол – поступает в сепаратор, где удаляется газовая фаза, поступает на очищение от примесей и непрореагировавших продуктов. Далее 2-этилгексанол поступает на дополнительное гидрирование. После реактора товарный 2-этилгексанол откачивается потребителю.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.8.16.

Таблица 4.8.16 – Описание технологического процесса получения 2-этилгексанола

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Н-масляный альдегид Едкий натр	Альдольная конденсация	2-этилгексаналь	Сточные воды	Реактор	
2-этилгексаналь Водород технический	Гидрирование	Гидрогенизат. Циркуляционный водород	Отходящие газы	Ректор	
Гидрогенизат	Выделение 2-этилгексанола	2-этилгексанол. Тяжелый продукт ректификации	Сточные воды	Ректификационная колонна	

4.8.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве 2-этилгексанола

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве 2-этилгексанола приведены в табл. 4.8.17.

Таблица 4.8.17 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве 2-этилгексанола

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Н-масляный альдегид	кг/т	1160	1200
Электроэнергия	кВт·ч/т	96	256
Теплоэнергия	Гкал/т	0,82	3,68

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве 2-этилгексанола, приведена в табл. 4.8.18–4.8.20 соответственно.

Таблица 4.8.18 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве 2-этилгексанола

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т 2-этилгексанола		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Спирт бутиловый	0,003	0,03	0,02
2-этилгексанол	–	0,065	–
Альдегид масляный	0,01	0,05	0,03
Спирт изооктиловый	0,01	0,07	0,04
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.8.19 – Сбросы при производстве 2-этилгексанола

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т 2-этилгексанола		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Сточные воды поступают на биологические очистные сооружения	0,16	7,45	3,81
pH		7,1	10,5	
Нефтепродукты		–	0,11	
Взвешенные вещества		–	0,014	

Таблица 4.8.20 –Отходы производства 2-этилгексанола

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т 2-этилгексанола		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее Значение
Катализатор цинк-медный отработанный	3	Синтез 2-этилгексанола	Вторичное использование		0,45	
Отходы минеральных масел компрессорных	3	Обслуживание технологического оборудования, замена масла	Очистка и повторное использование		0,10	

4.9. Производство акриловой кислоты и ее эфиров

Акриловая кислота (пропеновая кислота, этенкарбоновая кислота, химическая формула $C_3H_4O_2$; CH_2=CH−COOH) – крупнотоннажный промышленный продукт химической технологии.

В качестве товарной формы существует в двух основных видах.

1. Неочищенная акриловая кислота (ее также называют технической или эфирного качества), содержание акриловой кислоты в которой обычно составляет около 94% масс. (основные примеси представляют собой малеиновый ангидрин, пропионовую кислоту, уксусную кислоту, фурфурол и др). Такой сорт акриловой кислоты применяется для производства акриловых эфиров, которые используются в основном для производства водоэмульсионных красок и других адгезивных покрытий.

2. Очищенная акриловая кислота (ее также называют ледяной или полимерного качества), содержание акриловой кислоты в которой обычно составляет от 98 до 99,7% масс. (основные примеси представляют собой фурфурол, акролеин и др.). Такой сорт акриловой кислоты применяется в основном для производства суперабсорбирующих полимеров.

Акриловая кислота легко полимеризуется в присутствии кислорода с образованием акриловых смол. По этой причине продукт обычно стабилизируется при помощи ингибиторов полимеризации.

Сырьем для получения акриловой кислоты могут быть различные вещества: пропилен, пропан, молочная кислота, 3-гидроксипропионовая кислота, глицерин и др. Но в настоящее время вся акриловая кислота производится по двухстадийной технологии (двухстадийным окислением пропилена).

Основной способ получения эфиров (метил-, этил-, бутилакрилаты, 2-этилгексилакрилата) – прямая этерификация с соответствующим спиртом (метанол, этанол, бутанол) в присутствии сильного кислотного катализатора, такого как серная кислота, растворимые сульфокислоты или ионообменные смолы. Возможно использование в качестве катализатора природных или синтетических цеолитов.

4.9.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

На рис. 4.9.1 представлена поточная схема производства акриловой кислоты.

Синтез акриловой кислоты осуществляется в двух реакторах трубчатого типа со стационарным слоем катализатора. В первом реакторе пропилен окисляется в акролеин и частично в акриловую кислоту. Во втором реакторе акролеин практически весь окисляется до акриловой кислоты. Тепло реакции снимается расплавом солевого теплоносителя, циркулирующего в межтрубном пространстве реакторов, и утилизируется в охладителях с получением водяного пара.

Из реакционных газов акриловая кислота абсорбируется водой. Абсорбция акриловой кислоты осуществляется в абсорбере колонного типа. В результате абсорбции

образуется водный раствор акриловой кислоты (50–55% масс. общей кислотности).

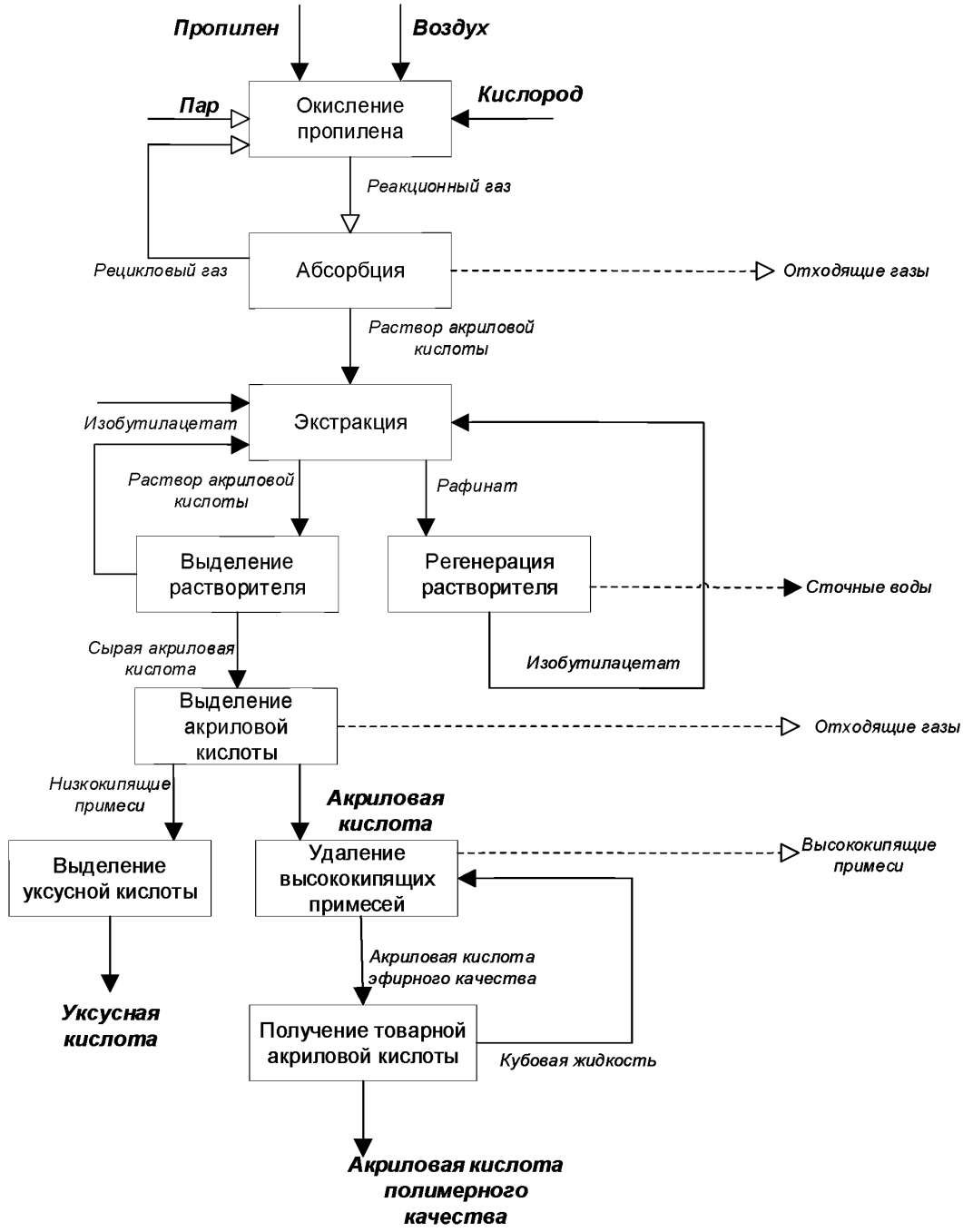


Рисунок 4.9.1 – Принципиальная схема производства акриловой кислоты

Часть отходящего после абсорбции газа рециркулирует в первый реактор. Остаток рециклового газа обезвреживается в сжигателе газовых выбросов. Отходящие газы охлаждаются в котлах-утилизаторах с получением пара и сбрасываются через дымовую трубу в атмосферу.

Водный раствор акриловой кислоты из куба абсорбера поступает в колонну для отгонки низкокипящих примесей. Пары воды и акриловой кислоты с содержанием низкокипящих компонентов (акролеин, уксусная кислота) отгоняются из верхней части колонны, конденсируются и возвращаются в абсорбционную колонну.

Водный раствор акриловой кислоты из куба колонны направляется в экстрактор.

Экстракция акриловой кислоты осуществляется в экстракторе, который представляет собой аппарат колонного типа с вращающимися дисками (роторно-дисковый экстрактор). Водный раствор акриловой кислоты направляется в верхнюю часть экстрактора, а изобутилацетат – в нижнюю часть. Экстракт из верхней части экстрактора поступает в колонну выделения растворителя. Рафинат из нижней части экстрактора направляется в колонну регенерации растворителя.

Регенерация растворителя (изобутилацетата) проводится в колонне регенерации растворителя. Пары изобутилацетата и воды отгоняются из верхней части колонны, конденсируются и сливаются в сборник, где происходит разделение жидкости на два слоя: верхний слой – изобутилацетат, нижний слой – вода. Органический слой отправляется в экстрактор.

Выделение изобутилацетата осуществляется в колонне выделения растворителя. Пары азеотропа изобутилацетата и воды отгоняются из верхней части колонны, конденсируются и сливаются в сборник, где происходит разделение жидкости на два слоя: верхний слой – изобутилацетат, нижний слой – вода. Органический слой отправляется в экстрактор. Для исключения полимеризации акриловой кислоты вводится ингибитор. Куб колонны направляется в колонну выделения низкокипящих примесей.

Выделение низкокипящих примесей осуществляется в колонне, пары низкокипящих компонентов отгоняются из верхней части колонны, конденсируются и поступают в колонну выделения уксусной кислоты. Акриловая кислота, очищенная от низкокипящих примесей из куба колонны, направляется в колонну удаления высококипящих примесей.

Сконденсированный дистиллят колонны выделения низкокипящих примесей подается в качестве питания в колонну выделения уксусной кислоты. Уксусная кислота отгоняется из верхней части колонны, конденсируется и отправляется в другой цех. Куб колонны возвращается на разделение в колонну отгона низкокипящих примесей.

Получение акриловой кислоты эфирного качества осуществляется в колонне удаления высококипящих примесей, акриловая кислота, очищенная от димеров и других высококипящих примесей, отгоняется из верхней части колонны и конденсируется. Часть акриловой кислоты направляется в колонну получения акриловой кислоты полимерного качества, а часть – в резервуар готового продукта. Кубовая жидкость отправляется на регенерацию акриловой кислоты.

Полученная из димеров акриловая кислота возвращается в систему.

Получение акриловой кислоты полимерного качества осуществляется в колонне отгона товарной акриловой кислоты. Акриловая кислота полимерного качества отгоняется из верхней части колонны, конденсируется и собирается в емкости готового продукта.

Кубовый продукт колонны возвращается в колонну удаления высококипящих примесей.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.9.1.

Таблица 4.9.1 – Описание технологического процесса получения акриловой кислоты

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пропилен Воздух	Окисление пропилена	Реакционный газ		Реактор	
Реакционный газ	Абсорбция	Раствор акриловый кислоты	Отходящие газы	Абсорбер	
Раствор акриловый кислоты. Изобутилацетат	Экстракция	Раствор акриловый кислоты. Рафинат		Колонна	
Рафинат	Регенерация растворителя	Изобутилацетат	Сточные воды	Колонна	
Раствор акриловый кислоты	Выделение растворителя	Сырая акриловая кислота. Изобутилацетат	Отходящие газы	Колонна	
Сырая акриловая кислота	Выделение акриловой кислоты	Акриловая кислота. Низкокипящие примеси		Колонна	
Низкокипящие примеси	Выделение уксусной кислоты	Уксусная кислота		Колонна	
Акриловая кислота	Удаление высококипящих примесей	Акриловая кислота эфирного качества. Высококипящие примеси		Колонна	
Акриловая кислота эфирного качества	Получение товарной акриловой кислоты	Акриловая кислота полимерного качества. Кубовая жидкость		Колонна	

На рис. 4.9.2 представлена поточная схема производства бутилакрилата/2-этилгексиакрилата.

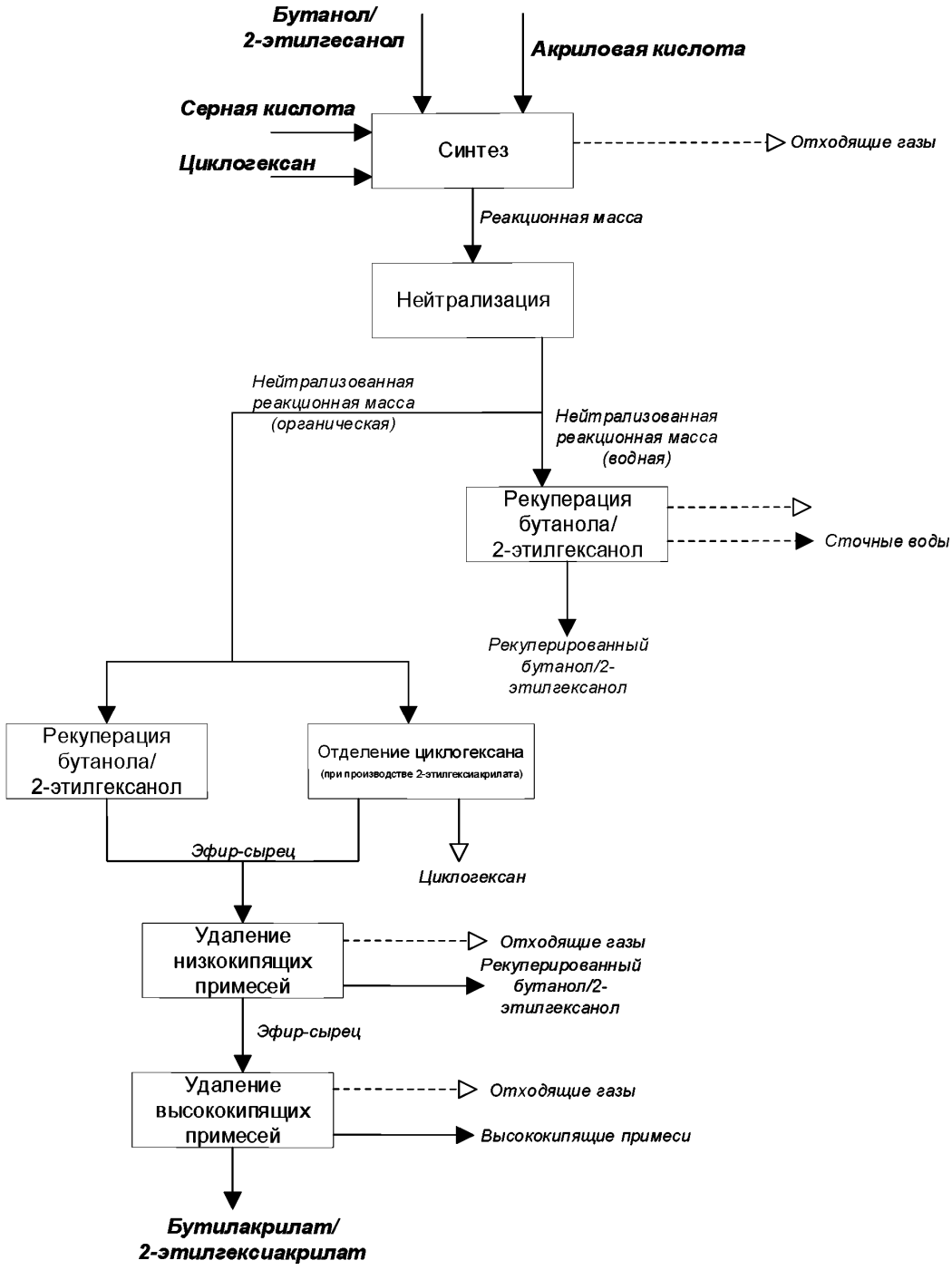


Рисунок 4.9.2 – Принципиальная схема производства бутилакрилата/2-этилгексиакрилата

В реактор поступает исходное сырье – бутанол, акриловая кислота, инертный разбавитель (циклогексан), катализатор – серная кислота. Реакционная вода отгоняется через дистилляционную колонну, конденсируется в холодильнике и через промежуточный сборник поступает в экстракционную колонну, где происходит экстракция органической

фазы – спирта, акриловой кислоты, эфира. Водный слой после экстракции спирта поступает на приготовление раствора щелочи и используется при щелочной промывке эфира. Эфир-сырец после отделения сернокислотного слоя в сепараторе поступает на щелочную промывку и далее в систему ректификации. В первой колонне ректификации от эфира отделяются растворитель и вода. Кубовые остатки первой колонны поступают во вторую колонну ректификации, где происходит очистка эфира от остаточного растворителя и спирта. Дистиллят поступает в сборник бутанола, кубовые из колонны – в колонну ректификации готового продукта. Готовый эфир из верхней части колонны через холодильник-конденсатор поступает в сборник. Кубовыез колонны подают на сжигание или выделение летучих органических соединений в испаритель.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.9.2.

Таблица 4.9.2 – Описание технологического процесса получения акриловой кислоты

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бутанол/ 2-этилгексанол. Акриловая кислота. Циклогексан. Серная кислота	Синтез	Реакционная вода		Реактор	
Реакционная вода	Экстракция	Экстракт		Экстракционная колонна	
Экстракт	Отделение сернокислотного слоя	Эфир-сырец	Отходящие газы	Сепаратор	
Эфир-сырец. NaOH	Щелочная промывка	Эфир-сырец	Сточные воды	Колонна	
Эфир-сырец	Ректификация	бутилакрилата/ 2-этилгексиакрилата	Сточные воды		

На рис. 4.9.3 представлена поточная технологическая схема производства метилакрилата или этилакрилата.

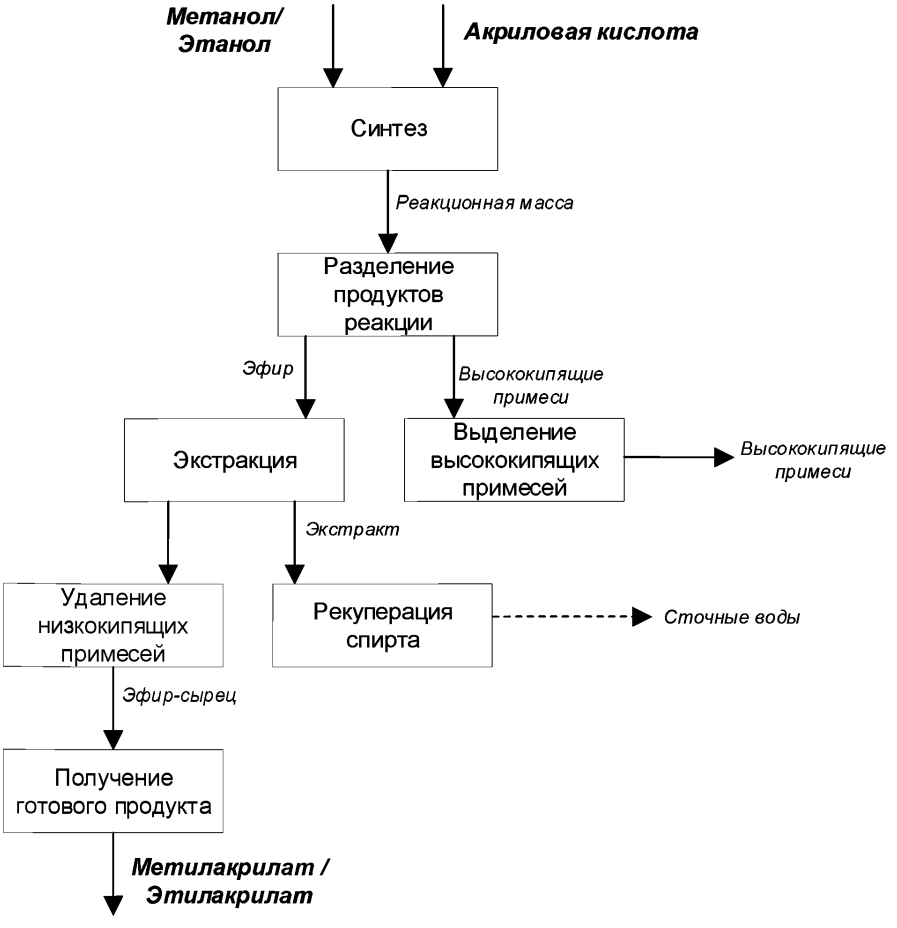


Рисунок 4.9.3 – Принципиальная технологическая схема производства метилакрилата или этилакрилата

4.9.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве акриловой кислоты и ее эфиров

Текущие уровни потребления сырья и энергоресурсов при производстве акриловой кислоты приведены в табл. 4.9.3.

Таблица 4.9.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве акриловой кислоты

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Пропилен	кг/т	680	750
Теплоэнергия	Гкал/т	2,6	2,9
Электроэнергия	кВт·ч/т	245	270

Текущие уровни потребления сырья и энергоресурсов при производстве бутилакрилата приведены в табл. 4.9.4.

Таблица 4.9.4 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве бутилакрилата

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Акриловая кислота	кг/т	590	650
Бутиловый спирт	кг/т	600	660
Теплоэнергия	Гкал/т	1,2	1,35
Электроэнергия	кВт·ч/т	31	34

Текущие уровни потребления сырья и энергоресурсов при производстве метилакрилата приведены в табл. 4.9.5.

Таблица 4.9.5 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве метилакрилата

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Акриловая кислота	кг/т	900	950
Метиловый спирт	кг/т	390	430
Теплоэнергия	Гкал/т	2,0	2,2
Электроэнергия	кВт·ч/т	35	39

Текущие уровни потребления сырья и энергоресурсов при производстве этилакрилата приведены в табл. 4.9.6.

Таблица 4.9.6 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве этилакрилата

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Акриловая кислота	кг/т	780	850
Этиловый спирт	кг/т	500	550
Теплоэнергия	Гкал/т	2,1	2,3
Электроэнергия	кВт·ч/т	35	39

Текущие уровни потребления сырья и энергоресурсов при производстве 2-этилгексиакрилата приведены в табл. 4.9.7.

Таблица 4.9.7 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве 2-этилгексиакрилата

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Акриловая кислота	кг/т	410	460
2-этилгексиловый спирт	кг/т	700	770
Теплоэнергия	Гкал/т	1,5	2,3
Электроэнергия	кВт·ч/т	40	45

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве акриловой кислоты и ее эфиров (бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат, 2-этилгексиакрилат), приведена в табл. 4.9.8–4.9.10 соответственно.

Таблица 4.9.8 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве акриловой кислоты и её эфиров (бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат, 2-этилгексиакрилат)

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т суммарной продукции (акриловая кислота полимерная, бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат и 2-этилгексилакрилат)		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	1,34	
Метанол	–	0,012	
Спирт изооктиловый		0,014	
Углерода оксид (CO)	–	0,7	
Кислота акриловая	–	0,45	
Метилакрилат (метилпроп-2-еноат, метиловый эфир акриловой кислоты)	–	0,10	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица 4.9.9 – Сбросы при производстве акриловой кислоты и её эфиров (бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат, 2-этилгексиакрилат)

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т суммарной продукции (акриловая кислота полимерная, бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат и 2-Этилгексилакрилат)		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК			0*	
Нефтепродукты			0*	
*Значения в случае использования бессточной технологии (сжигание стоков).				

Таблица 4.9.10 – Отходы производства акриловой кислоты и её эфиров (бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат, 2-этилгексиакрилат)

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т суммарной продукции (акриловая кислота полимерная, бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат и 2-Этилгексилакрилат)		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор-сульфокатионит на основе полистирола отработанный	4	Получение метилакрилата методом этерификации акриловой кислоты метиловым спиртом в присутствии катализатора	Сжигание		0,25	

4.10. Производство терефталевой кислоты

Терефталевая кислота (1,4-бензолдикарбоновая кислота, $C_8H_6O_4$) – крупнотоннажный промышленный продукт, используемый при производстве полиэфиров, лекарственных средств, красителей.

Основное количество производимой терефталевой кислоты расходуется на получение полиэтилентерефталата (ПЭТФ) – полиэфира, используемого при производстве текстильных полиэфирных волокон, упаковочных материалов, в том числе для пищевой промышленности, радиодеталей, химического оборудования. Другая, меньшая часть ТФК, идет на производство полибутилентерефталата (ПБТФ), используемого как конструкционный пластик для машиностроения, автомобильной промышленности, электротехники и электроники, радиотехники, точной механики, бытовой техники и товаров широкого потребления.

Основным способом получения ТФК в настоящее время является метод жидкофазного каталитического окисления параксилола кислородом воздуха при повышенных температуре и давлении в среде растворителя – уксусной кислоты.

4.10.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

Технология производства очищенной органической кислоты (терефталевой) (оТФК) состоит из двух этапов. На первом этапе осуществляется получение технической терефталевой кислоты (тТФК), на втором этапе осуществляется очистка тТФК (удаление примесей) и получение оТФК.

Процесс состоит из следующих основных стадий:

Первый этап (получение тТФК)

- подготовки исходной реакционной смеси;
- окисления параксилола и получения тТФК;
- термического окисления отходящих газов;
- разделения тТФК и растворителя на узле центрифугирования или узле фильтрации и ее сушки в барабанной сушилке;
- транспортировании и хранении тТФК.

Второй этап (очистка тТФК и получение оТФК):

- приготовление суспензии тТФК;
- гидрирование тТФК и получение оТФК;
- кристаллизация, центрифугирование или фильтрация и сушка оТФК;
- хранение оТФК, транспортировка и фасовка оТФК.

Поточная схема процесса производства терефталевой кислоты приведена на рис. 4.10.1.

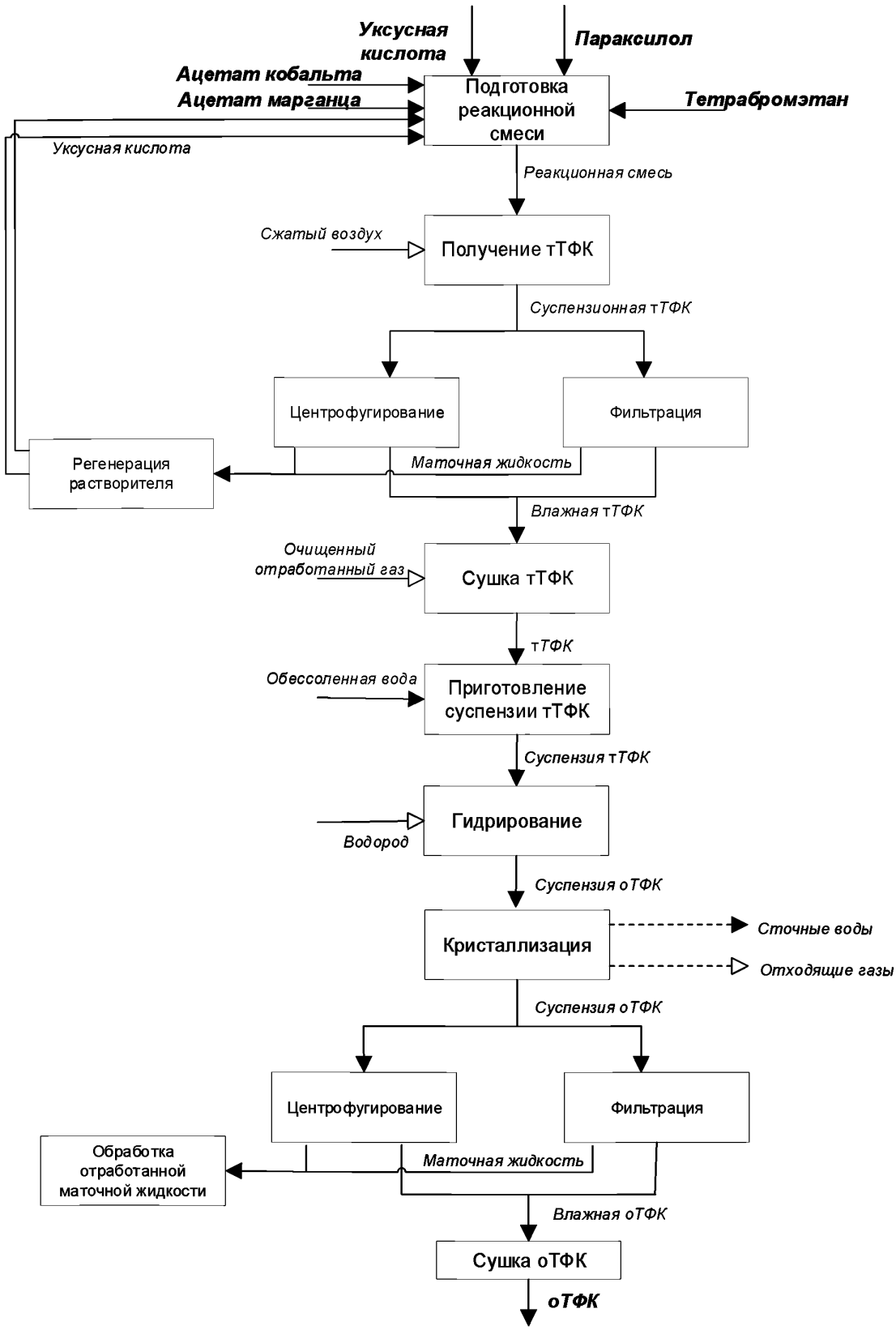


Рисунок 4.10.1 – Принципиальная блок-схема производства очищенной терефталевой кислоты

Химизм процесса получения тТФК основан на реакции жидкофазного окисления параксилола кислородом воздуха в среде реакционного растворителя – уксусной кислоты. В качестве катализаторного комплекса используется раствор смеси кобальта (II) уксуснокислого 4-водного и марганца (II) уксуснокислого 4-водного с добавлением промотора – тетрабромэтана.

Параксилол и свежая уксусная кислота поступают на узел подготовки исходной реакционной смеси. Также параксилол подается в емкость для приготовления промотора (тетрабромэтана) и раствора антивспенивателя узла подготовки исходной реакционной смеси. Свежая уксусная кислота и регенерированная уксусная кислота подаются в емкость для приготовления катализаторного комплекса (ацетат кобальта +ацетат марганца) узла подготовки исходной реакционной смеси. Исходная реакционная смесь, состоящая из катализаторного комплекса, промотора, антивспенивателя, реакционного растворителя (уксусная кислота), непрерывно подается в реактор окисления, предварительно смешиваясь с потоком параксилола. Для протекания реакции окисления в нижнюю часть реактора непрерывно подается технологический воздух.

В реакторе окисления происходит окисление параксилола кислородом воздуха в среде уксусной кислоты в присутствии катализаторного комплекса с образованием целевого продукта – тТФК, а также за счет протекания побочных реакций образуются другие органические вещества: бензойная кислота, паратолуиловый альдегид, паратолуоловая кислота, продукты конденсации и продукты деструктивного окисления уксусной кислоты. Паракарбоксибензальдегид (п-КБА) является главной загрязняющей примесью. Очистка тТФК (удаление примесей методом гидрирования) осуществляется на втором этапе технологического процесса.

Образующаяся в реакторе окисления суспензия тТФК непрерывно выводится из реактора через емкость суспензии (где за счет сброса давления до атмосферного концентрация тТФК в суспензии достигает 33–37% масс.) для разделения тТФК от реакционного растворителя либо на узел центрифугирования в узел центрифугирования либо в узел фильтрации в роторном напорном фильтре.

Далее влажный осадок тТФК по шнеку подается в сушилку.

Большее количество маточной жидкости (уксусной кислоты), выделенной на узле центрифугирования, возвращается в процесс в качестве реакционного растворителя.

Высушенный порошок тТФК выгружается из сушилки ТФК при помощи роторного клапана и подается на узел транспортирование и хранение тТФК.

Регенерации рециркуляционного растворителя осуществляется в ректификационной колонне методом азеотропной дистилляции. Регенерация катализаторного комплекса окисления (ацетат кобальта, ацетат марганца и тетрабромэтан) производится из маточного раствора центрифуг или роторного напорного фильтра в пленочных испарителях с последующим возвратом катализаторного комплекса в процесс.

Далее тТФК направляется на очистку. Сущность процесса очистки тТФК заключается в превращении п-КБА (основная примесь в тТФК) в более растворимую, легко удаляемую п-толуиловую кислоту, а также в деструкции примесей высокомолекулярных со-

единений. Превращение п-КБА до п-толуиловой кислоты происходит методом гидрирования водного раствора ТФК в слое катализатора «палладий на угле» (Pd/C). Процесс гидрирования п-КБА протекает в стационарном слое катализатора.

тТФК из узла транспортирования и хранения тТФК пневмотранспортом подается на узел приготовления суспензии тТФК, очищается от газа пневмотранспорта, смешивается с рециркулирующим растворителем (обессоленной водой из энергосырьевого производства) для получения 28-процентной суспензии тТФК. Далее суспензия тТФК последовательно нагревается в пяти теплообменниках с паровым подогревом от 97 до 287°С. На выходе из теплообменников тТФК полностью растворяется в рециркулирующем растворителе. Водный раствор тТФК подается в реактор гидрирования, где насыщенный водородом из установки производства водорода (12) раствор тТФК проходит через слой катализатора Pd/C. При этом на поверхности катализатора протекают реакция гидрирования п-КБА в п-толуиловую кислоту и деструкция высокомолекулярных примесей. Далее осуществляется выделение кристаллов оТФК из прореагировавшей смеси на узле кристаллизации в четырех последовательно расположенных кристаллизаторах за счет постепенного снижения давления и температуры.

После кристаллизаторов суспензия оТФК поступает либо на узел центрифугирования для двухратного центрифугирования, либо на узел фильтрации в ротационный напорный фильтр, где происходит разделение маточной жидкости и влажных кристаллов оТФК, и далее влажная оТФК поступает на узел сушки оТФК.

оТФК после сушилки подается в систему пневмотранспорта и хранения оТФК. При нормальном технологическом режиме эксплуатации в качестве газа пневмотранспорта применяется очищенный отработанный газ с узла каталитического окисления отходящего газа.

Отработанный рециркуляционный растворитель либо из узла центрифугирования, либо из узла фильтрации подается на узел обработки отработанного растворителя.

Описание технологического процесса приведено в табл. 4.10.1.

Таблица 4.10.1 – Описание технологического процесса получения очищенной терефталевой кислоты

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Уксусная кислота. Параксилол. Ацетат кобальта. Ацетат марганца. Тетрабромэтан	Подготовка реакционной смеси	Реакционная смесь		Колонна	
Реакционная смесь. Сжатый возжух	Получение тТФК	Суспензионная тТФК		Реактор	
Суспензионная тТФК	Центрофугирование	Влажная тТФК. Маточная жидкость		Центрифуга	
Суспензионная тТФК	Фильтрация	Влажная тТФК. Маточная жидкость		Ротационный напорный фильтр	
Маточная жидкость	Регенерация растворителя	Уксуная кислота. Катализатор		Ректификационная колонна	
Влажная тТФК. Очищенный отработанный газ	Сушка тТФК	тТФК		Сушилка	
тТФК. Обессоленная вода	Приготовление суспензии тТФК	Суспензия тТФК		Колонна	

Окончание таблицы 4.10.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Суспензия тТФК. Водород	Гидрирование	Суспензия оТФК		Реактор	
Суспензия оТФК	Кристаллизация	Суспензия оТФК	Отходящие газы. Сточные воды	Кристаллизатор	
Суспензия оТФК	Центрофугирование	Влажная оТФК. Маточная жидкость		Центрифуга	
Суспензия оТФК	Фильтрация	Влажная оТФК. Маточная жидкость		Ротационный напорный фильтр	
Маточная жидкость	Обработка отработанного растворителя			Ректификационная колонна	
Влажная оТФК	Сушка оТФК	оТФК		Сушилка	

4.10.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве терефталевой кислоты

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве терефталевой кислоты приведены в табл. 4.10.2.

Таблица 4.10.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве терефталевой кислоты

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Параксилол	кг/т	658	661
Уксусная кислота синтетическая	кг/т	47	56
Обессоленная вода	кг/т	4,32	4,60
Электроэнергия	кВт·ч/т	378,9	399,0
Острый пар	нм^3/т	0,93	1,06

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве терефталевой кислоты, приведена в табл. 4.10.3–4.10.5 соответственно.

Таблица 4.10.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве терефталевой кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т терефталевой кислоты		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Углерода оксид (CO)		6,35	
Диметилбензол		0,2	
Кислота уксусная		0,31	
Кислота терефталевая		0,009	
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.10.4 – Сбросы при производстве терефталевой кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т терефталевой кислоты		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Образующиеся сточные воды проходят физико-химическую очистку, затем направляются на биологическую очистку, затем осуществляется доочстка промышленных сточных вод, обработка осадка	–	217	–
pH		6	11	–

Таблица 4.10.5 – Отходы производства терефталевой кислоты

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т терефталевой кислоты		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия активного содержащий палладий отработанный	3	Производство терефталевой кислоты	Утилизация		0,05	
Уголь активированный отработанный, загрязненный галогенсодержащими алканами (содержание не более 5%)	3	Адсорбция	Термический		0,08	
Силикагель отработанный при осушке воздуха и газов незагрязненный опасными веществами	3	Адсорбция	Размещение на полигоне		0,10	

4.11. Производство диоктилтерефталата

Диоктилтерефталат (ди(2-этилгексил)терефталат, ДОТФ, химическая формула $C_{24}H_{38}O_4$) – бесфталатный пластификатор поливинилхлорида.

Диоктилтерефталат применяют для производства напольных покрытий, кровельных мембран, кабельных пластификаторов, пищевых пленок и т. д.

Диоктилтерефталат получают по технологии этерификации между терефталевой кислотой и 2-этилгексанолом.

4.11.1. Описание технологического процесса производства диоктилтерефталата

Основными видами сырья для получения диоктилтерефталата являются терефталевая кислота и 2-этилгексанол.

Технологический процесс производства диоктилтерефталата состоит из следующих основных стадий:

- подготовки реакционной смеси;
- реакции этерификации;

– нейтрализации и промывки диоктилтерефталата-сырца;

– дистилляции;

– фильтрации диоктилтерефтала.

Поточная схема процесса получения диоктилтерефталата приведена на рис. 4.11.1.

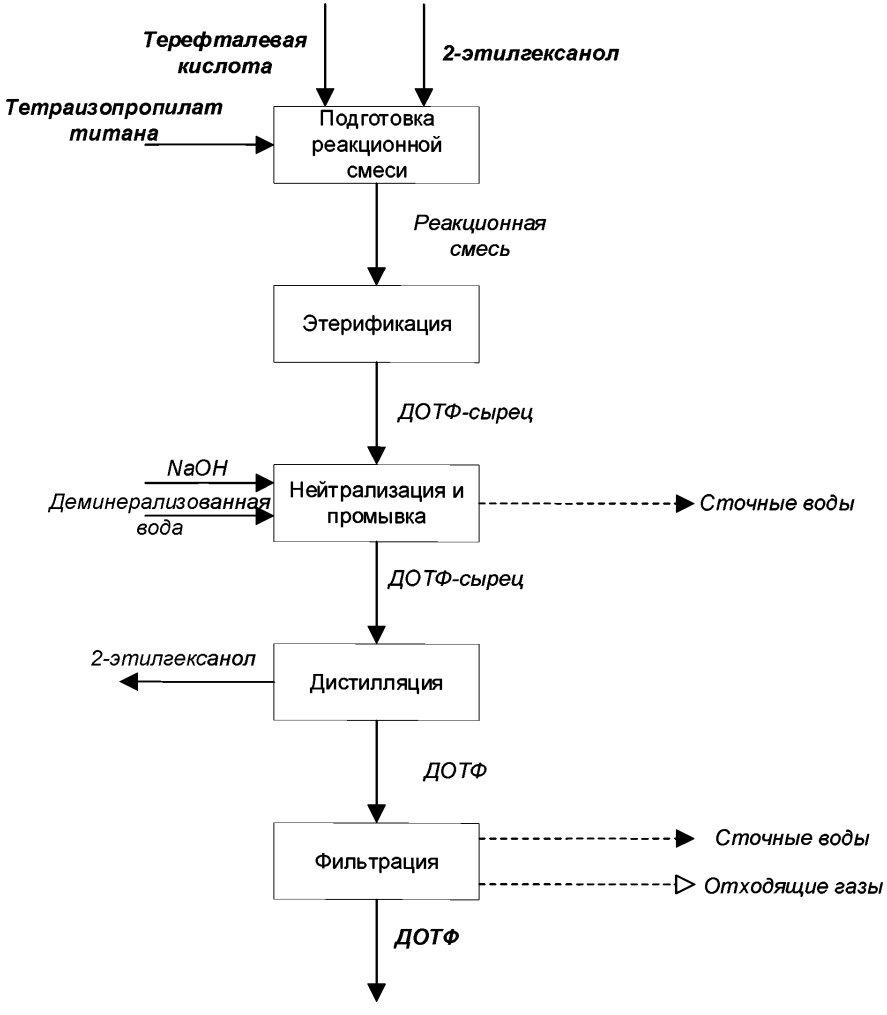


Рисунок 4.11.1 – Принципиальная схема получения диоктилтерефтала

Разогретая до температуры плюс 160°С реакционная смесь (терефталевая кислота, 2-этилгексанол и катализатор – тетраизопропилат титана) подается в реактор.

Процесс нейтрализации происходит при температуре плюс 90°С с непрерывным перемешиванием мешалкой и под азотной «подушкой». После нейтрализации сырой диоктилтерефталат подается в колонну промывки водой. Промывка осуществляется при гидростатическом давлении и рабочей температуре среды плюс 90°С. Промытый диоктилтерефталат отводится в буферную емкость. Сырой диоктилтерефталат транспортируется из буферной емкости в предварительный нагреватель для нагрева до температуры плюс 125°С.

После процесса нейтрализации и промывки осуществляется процесс дистилляции. Дистилляция выполняется для удаления легких компонентов (спирт/вода) из сырого ДОТФ. Диоктилтерфталат осушается от воды и освобождается от остатков 2-этилгексанола.

По завершении процесса дистилляции осуществляется процесс фильтрации. Процесс фильтрации обеспечивает соблюдение цветовых характеристик диоктилтерефталата за счет удаления примесей.

Описание технологического процесса получения диоктилтерефтала приведено в табл. 4.11.1.

Таблица 4.11.1 – Описание технологического процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Терефталевая кислота. 2-этилгексанол. Тетрапропилат титана	Подготовка реакционной смеси	Реакционная смесь		Емкостное оборудование. Колонна	
Реакционная смесь	Этерификация	ДОТФ-сырец		Реактор	
ДОТФ-сырец. NaOH. Деминерализованная вода	Нейтрализация и промывка	ДОТФ-сырец	Сточные воды	Емкостное оборудование Колонна	
ДОТФ-сырец	Дистилляция	ДОТФ. 2-этилгексанол	Сточные воды Отходящие газы	Колонна дистилляции. Теплообменник. Сепаратор-испаритель	
ДОТФ	Фильтрация	ДОТФ		Колонное оборудование	

4.11.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве диоктилтерефталата

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.11.2.

Таблица 4.11.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве диоктилтерефталата

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
2-этилгексанол	кг/т	–	665
Терефталевая кислота	кг/т	–	426
Электроэнергия	кВт·ч/т		85
Пар	Гкал/т		0,2
Природный газ	кг/т	–	110

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве диоктилтерефталата, приведена в табл. 4.11.3–4.11.5 соответственно.

Таблица 4.11.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве диоктилтерефталата

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т диоктилтерефталата		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,23	–
Углерода оксид (CO)	–	0,11	–
Спирт изооктиловый . (2-этилгексанол)	–	0,10	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.			

Таблица 4.11.4 – Сбросы при производстве диоктилтерефталата

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т диоктилтерефталата		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Нефтепродукты	Образующиеся сточные воды направляются на очистные сооружения, включающие механическую очистку, физико-химическую, биологическую и доочистку стоков на фильтрах тонкой очистки	–	0,46	–
ХПК		–	12	–
pH		9	13,5	–

Таблица 4.11.5 – Отходы производства диоктилтерефталата

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т диоктилтерефталата		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Диатомид отработанный, загрязненный нефтью и нефтепродуктами	3	обслуживание технологического оборудования	–	–	0,19	–

4.12. Производство ацетатов

4.12.1. Производство метилацетата

Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты, метиловый эфир этановой кислоты, химическая формула $C_3H_6O_2$) – органическое соединение, относящееся к классу сложных эфиров. Метилацетат применяют в основном в качестве растворителя в производстве лакокрасочных материалов и как компонент многих промышленных и бытовых растворителей.

Метилацетат получают:

– этерификацией уксусной кислоты метанолом в жидкой фазе в присутствии серной кислоты (или при пропускании смеси паров указанных жидкостей над нагретыми катализаторами);

– из уксусного ангидрида и метанола, реакция протекает в жидкой фазе в отсутствии катализатора и является практически необратимой;

– по реакции Байера-Виллигера воздействием перкарбоновой кислоты на ацетон в присутствии кислот Льюиса как катализатора (например, BF_3).

4.12.1.1. Описание технологического процесса получения метилацетата этерификацией уксусной кислоты

В качестве сырья для производства метилацетата используются метанол, уксусная кислота.

Технологический процесс производства метилацетата этерификацией уксусной кислоты состоит из следующих основных стадий:

- этерификации уксусной кислоты метиловым спиртом;
- разрушения азеотропа метилацетат-вода и экстрактивная ректификация;
- очистки ректификацией метилацетата от остатков уксусной кислоты;
- очистки кубового остатка от метанола;
- нейтрализации кубового остатка.

Поточная схема процесса получения метилацетата этерификацией уксусной кислоты приведена на рис. 4.12.1.

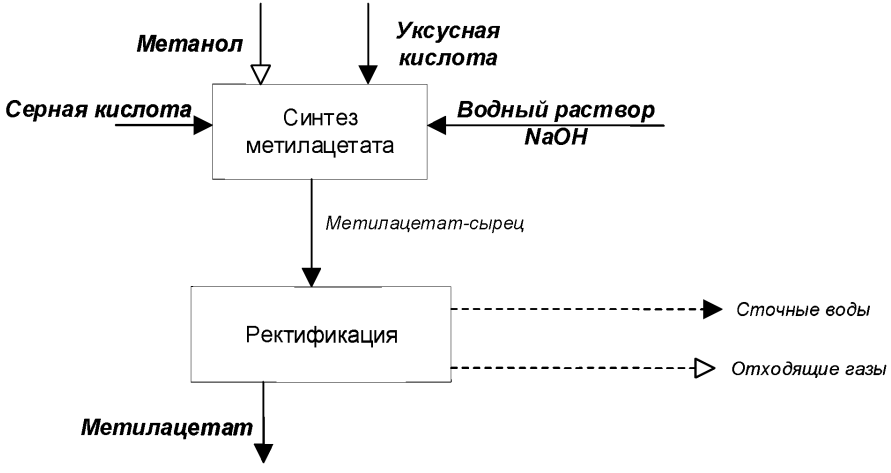


Рисунок 4.12.1 – Принципиальная технологическая схема процесса производства метилацетата этерификацией уксусной кислоты

Процесс получения и выделения метилацетата ведется в одной колонне (число тарелок – 57). Колонна условно состоит из 4 секций, разделенных местами ввода уксусной кислоты, серной кислоты и метанола. Нижняя секция – от куба до ввода метанола – служит для отгонки метанола от реакционной воды. В этой секции также завершается конверсия уксусной кислоты в метилацетат. Вторая секция – от места ввода метанола до места ввода катализатора – серной кислоты – является реакционной. В этой секции стекающая вниз уксусная кислота в жидкой фазе в присутствии катализатора реагирует с метанолом, который поднимается вверх в виде паров. При этом в верхней части реакционной секции реакция осуществляется при значительном избытке уксусной кислоты, а в нижней части – при значительном избытке метанола, что позволяет достичь практически 100% концентрации по каждому реагенту. Третья секция – от места ввода серной кислоты до места ввода уксусной кислоты – служит для экстракции воды уксусной кислотой. В этой секции осуществляется процесс экстрактивной ректификации. Метилацетат образует азеотроп с водой (3,1 масс.% воды, температура кипения – 55,6°С). Уксусная кислота экстрагирует воду, разрушая при этом азеотроп. В результате работы этой

секции с верха колонны выходит метилацетат, практически не содержащий воду. Четвертая секция – от места ввода уксусной кислоты до верха колонны – служит для очистки метилацетата от уксусной кислоты. В колонну подаются уксусная кислота, метанол, серная кислота, некондиционный метилацетат, образующийся при пуске и остановке колонны, и раствор едкого натра для нейтрализации кубовой жидкости. Из колонны отводится готовый продукт – метилацетат и кубовая жидкость, содержащая воду, непрореагировавшую уксусную кислоту и соли, образующиеся в результате реакций нейтрализации. Пары метилацетата, выходящие из колонны, конденсируются в дефлегматоре, несконденсировавшиеся пары далее конденсируются в обратном холодильнике, конденсат сливается в приемник и затем, смешиваясь с основным потоком метилацетата, делится на 2 потока: первый подается в колонну в виде флегмы, второй отбирается в качестве готового продукта. Дыхание емкостного оборудования осуществляется через гидрозатворы. Абгазы из гидрозатворов проходят окончательную конденсацию в конденсаторе-холодильнике и выбрасываются в атмосферу, конденсат собирается в приемник и далее перерабатывается вместе с некондиционным метилацетатом. Гидрозатворы заполнены метанолом и снабжены наружными змеевиками, охлаждаемыми рассолом, обратный холодильник и холодильник-конденсатор охлаждаются рассолом.

Описание технологического процесса получения метилацетата приведено в табл. 4.12.1.

Таблица 4.12.1 – Описание технологического процесса получения метилацетата

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Метанол. Уксусная кислота. Серная кислота. NaOH водный раствор	Синтез	Метилацетат-ректификат		Ректификационная колонна	
Метилацетат-ректификат	Ректификация	Метилацетат.	Сточные воды. Отходящие газы	Ректификационная колонна	

4.12.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве метилацетата

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.12.2.

Таблица 4.12.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве метилацетата этерификацией уксусной кислоты

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Метанол технический	кг/т	–	440
Кислота уксусная синтетическая	кг/т	–	870
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	40
Теплоэнергия	Гкал/т	0,41	0,51

Характеристика выбросов и сбросов, образующихся при производстве метилацетата этерификацией уксусной кислоты, приведена в табл. 4.12.3 и 4.12.4 соответственно.

Технологические отходы при производстве метилацетата этерификацией уксусной кислоты не образуются. Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации.

Таблица 4.12.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве метилацетата этерификацией уксусной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т метилацетата		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Метанол (метиловый спирт)	–	0,008	–
Метилацетат	–	0,06	–

Таблица 4.12.4 – Сбросы при производстве метилацетата

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т метилацетата		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации	–	91,8	–

4.12.2. Производство бутилацетата

Бутилацетат (бутиловый эфир уксусной кислоты, химическая формула $C_6H_{12}O_2$) – органическое вещество класса сложных эфиров, органический растворитель.

Бутилацетат получают по реакции этерификации между уксусной кислотой и н-бутиловым спиртом в присутствии небольшого количества катализатора – серной кислоты.

4.12.2.1. Описание технологического процесса получения бутилацетата этерификацией уксусной кислоты

Производство бутилацетата состоит из следующих стадий:

– этерификации бутилацетата из уксусной кислоты и н-бутилового спирта в присутствии катализатора – серной кислоты;

– выделения бутилацетата-сырца из азеотропной смеси в ректификационной колонне;

– нейтрализации избыточной уксусной кислоты, содержащейся в бутилацетате сырце;

– ректификации бутилацетата-сырца и получения товарного бутилацетата;

– выделения бутилацетата и н-бутилового спирта из дистиллята колонны.

Поточная схема процесса получения бутилацетата этерификацией уксусной кислоты приведена на рис. 4.12.2.

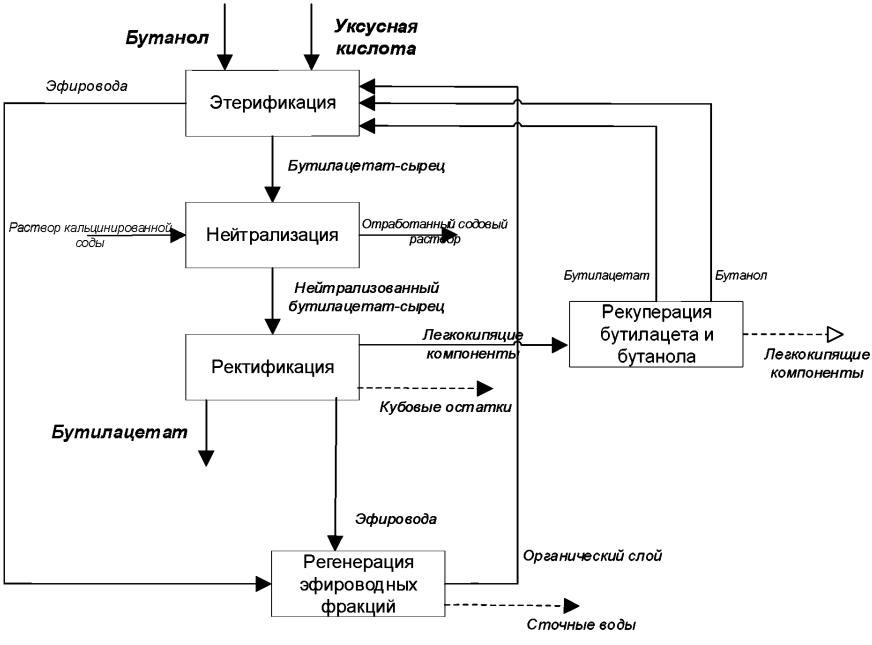


Рисунок 4.12.2 – Принципиальная технологическая схема процесса производства бутилацетата этерификацией уксусной кислоты

Этерификация уксусной кислоты н-бутиловым спиртом осуществляется в этерификаторе. Н-бутиловый спирт и уксусная кислота предварительно нагреваются до температуры кипения и испарения. Образовавшаяся парожидкостная эмульсия по барботерной трубе поступает в слой реакционной жидкости; в этерификатор подают необходимое количество катализатора. Реакционная смесь с образовавшимся бутилацетатом из верхней части этерификатора поступает в нижнюю часть ректификационной колонны на ректификацию азеотропной смеси. Пары азеотропа «бутилацетат – вода» отводятся из верхней части колонны и конденсируются. Отводимый дистиллят разделяют на два слоя:

– верхний – бутилацетат-сырец (эфирный слой);

– нижний – водный слой (эфировода).

Кубовая жидкость колонны, содержащей бутанол, уксусную кислоту, тяжелые примеси и смолы, возвращается в этерификатор.

Стадия нейтрализации бутилацетата-сырца предназначена для устранения остаточной кислотности бутилацетата-сырца после стадии этерификации. Нейтрализацию избыточной кислотности бутилацетата-сырца ведут 4–6-процентным раствором кальцинированной соды в тангенциально-лепестковых нейтрализаторах. После нейтрализации от нейтрализованного бутилацетата-сырца отделяют содовый раствор.

Нейтрализованный бутилацетат-сырец в виде питания подается в ректификационную колонну получения товарного бутилацетата, где происходит разделение смеси на легкокипящие и тяжелокипящие компоненты. Легкокипящие компоненты с верха колонны частично отводятся для подачи на колонну ректификации легкокипящих компонентов, а частично возвращаются в этерификатор. Полученный товарный бутилацетат из куба колонны откачивается в хранилища склада сырья и готовой продукции или в сборник некондиционного бутилацетата для последующей переработки в зависимости от его качества.

Из смеси легкокипящих компонентов выделяются бутилацетат и бутиловый спирт. Дистиллят колонны ректификации легкокипящих компонентов накапливается и направляется на установку термического обезвреживания (УТО), кубовая жидкость колонны, содержащая бутилацетат и бутанол, возвращается на узел ректификации на рецикл.

Стадия регенерации эфироводных фракций и отработанного содового раствора предназначена для выделения в ректификационной колонне из эфиров воды и отработанного содового раствора органических продуктов (бутилацетата и бутанола). Пары легкокипящих компонентов (ЛКК), выходящие с верха колонны, конденсируются, далее подаются на этерификацию на рецикл. Кубовый остаток после отпарки органики (фузельная вода) по оргзагрязненной канализации поступает на биохимочистку.

Описание технологического процесса получения бутилацетата этерификацией уксусной кислоты приведено в табл. 4.12.5.

Таблица 4.12.5 – Описание технологического процесса получения бутилацетата этерификацией уксусной кислоты

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бутанол уксусная кислота	Этерификация	Бутилацетат-сырец		Этерификатор	
Бутилацетат-сырец	Нейтрализация	Нейтрализованный бутилацетат-сырец		Нейтрализатор	
Нейтрализованный бутилацетат-сырец	Ректификация	Бутилацетат. Эфировода. Легкокипящие компоненты	Кубовые остатки	Ректификационная колонна	
Эфировода	Регенерация эфироводных фракций	Органический слой	Сточные воды	Ректификационная колонна	
Легкокипящие компоненты	Рекуперация бутилацетата и бутанола	Бутилацетат. Бутанол	Легкокипящие компоненты		

4.12.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве бутилацетата

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.12.6.

Таблица 4.12.6 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве бутилацетата этерификацией уксусной кислоты

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Спирт бутиловый	кг/т	–	663
Кислота уксусная синтетическая	кг/т	–	523
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	8
Теплоэнергия	Гкал/т		1,56

Характеристика выбросов, сбросов и отходов, образующихся при производстве бутилацетата этерификацией уксусной кислоты, приведена в табл. 4.12.7–4.12.9 соответственно. Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации.

Таблица 4.12.7 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве бутилацетата этерификацией уксусной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т бутилацетата		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Спирт бутиловый	–	0,07	–
Бутилацетат	–	0,26	–
Винилацетат	–	0,09	–
Метилацетат	–	0,04	–
Кислота уксусная	–	0,13	–

Таблица 4.12.8 – Сбросы при производстве бутилацетата этерификацией уксусной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т бутилацетата		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации подаются на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации		8,2	

Таблица 4.12.9 – Отходы производства бутилацетата этерификацией уксусной кислоты

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т бутилацетата		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Кубовые остатки производства бутилацетата	3	Кубовые остатки этерификатора,испарителя и ректификационных колонн	Сжигание на установке термического обезвреживания		60,7	

4.12.3. Производство винилацетата

Винилацетат (виниловый эфир уксусной кислоты, химическая формула $C_4H_6O_2$) – органическое соединение класса сложных эфиров, прозрачная жидкость с характерным запахом.

В зависимости от назначения различают следующие марки винилацетата: АС – для получения поливинилового спирта и поливинилацеталей (поливинилбутираля и др.), АД – для получения поливинилацетата, сополимеров с винилхлоридом и этиленом и другими непредельными соединениями.

Винилацетат получают из ацетилена и уксусной кислоты в присутствии цинк-ацетатного катализатора или синтезом из этилена и уксусной кислоты.

4.12.3.1. Описание технологических процессов получения винилацетата

4.12.3.1.1. Описание технологического процесса получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты

Поточная схема процесса получения винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты приведена на рис. 4.12.3.

Технологический процесс синтеза винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода осуществляется в трубчатом реакторе, трубное пространство которого заполняется специальным катализатором.

Процесс парофазный, уксусная кислота вводится в реактор в виде паров в смеси с этиленом (т. е. в реактор поступает циркуляционный газ – этилен, насыщенный уксусной кислотой). Предварительно эта смесь нагревается до температуры реакции в пароперегревателе. Через специальную форсунку в газовую смесь после пароперегревателя перед реактором подается кислород.

Реакция образования винилацетата протекает при следующих условиях: давление – 8,0–8,1 кгс/см^2; температура – 140–200°С (температура повышается по мере снижения конверсии этилена и падения активности катализатора).

Одновременно с основной реакцией образования винилацетата идет побочная реакция образования углекислого газа (~8,5% этилена переходит в углекислый газ), а также в значительно меньшей степени побочные реакции образования метилацетата, этилацетата, ацетальдегида, диацетата и др.

Углекислый газ абсорбируется из потока циркуляционного газа, направляемого на абсорбцию, водным раствором поташа.

Выделение винилацетата, непрореагировавшей уксусной кислоты и других жидких продуктов происходит путем охлаждения в теплообменниках и конденсацией продуктов в колонне, орошаемой уксусной кислотой, поступающей из отделения ректификации винилацетата.

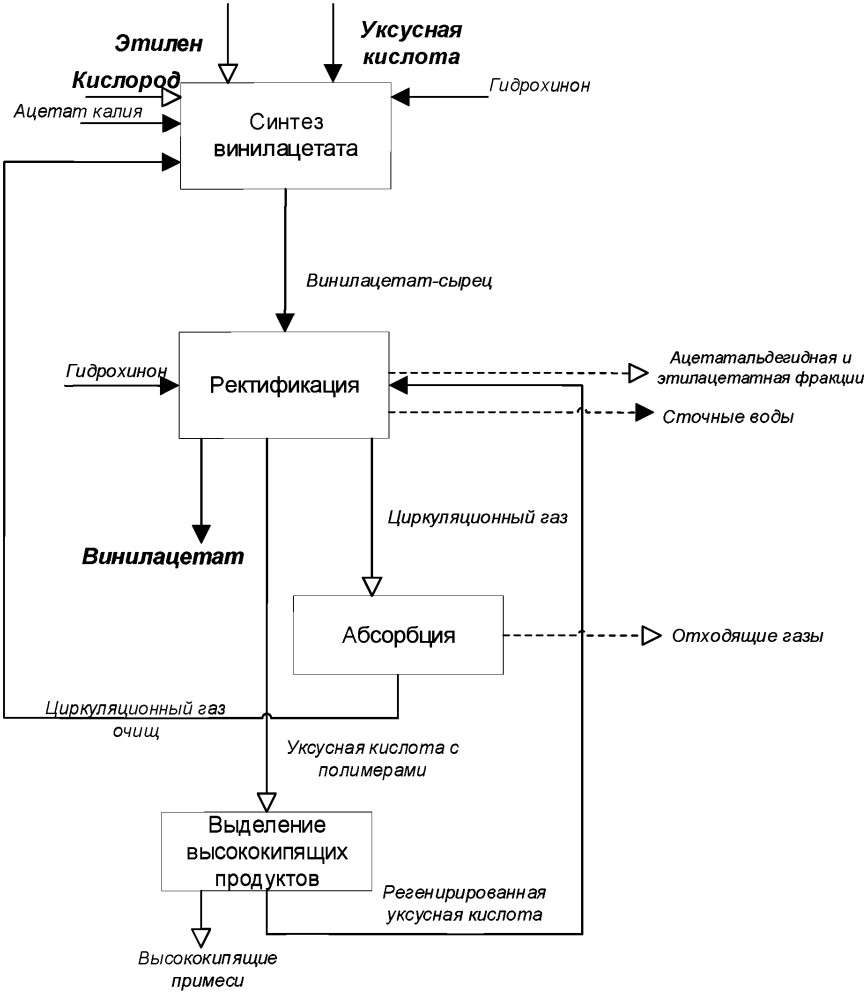


Рисунок 4.12.3 – Принципиальная схема процесса получения винилацетата из этилена и уксусной кислоты

Полученный винилацетат-сырец подвергается ректификации.

В результате процесса ректификации получаются товарный винилацетат-ректификат, возвратная (регенерированная) уксусная кислота и ряд отходов, которые утилизируются в процессе сжигания на установке термического обезвреживания.

Описание технологического процесса получения винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты приведено в табл. 4.12.10.

Таблица 4.12.10 – Описание технологического процесса получения винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Этилен. Уксусная кислота. Ацетат калия. Гидрохинон	Синтез винилацетата	Винилацетат-сырец		Реактор	
Винилацетат-сырец. Гидрохинон. Регенерированная уксусная кислота	Ректификация	Винилацетат. Циркуляционный газ. Уксусная кислота с полимерами. Ацетатальдегидная фракция. Этилацетатная фракция	Сточные воды	Ректификационная колонна	
Циркуляционный газ	Абсорбция	Циркуляционный газ очищенный	Отходящие газы	Абсорбер	
Уксусная кислота с полимерами	Выделение высококипящих продуктов	Регенерированная уксусная кислота. Высококипящие примеси		Колонна	

4.12.3.1.2. Описание технологического процесса получения винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты

Винилацетат производят синтезом из ацетилена и уксусной кислоты в парогазовой фазе с использованием катализатора – раствора цинка уксуснокислого, нанесенного на активные угли.

Поточная схема процесса получения винилацетата синтезом из ацетилена и уксусной кислоты приведена на рис. 4.12.4.

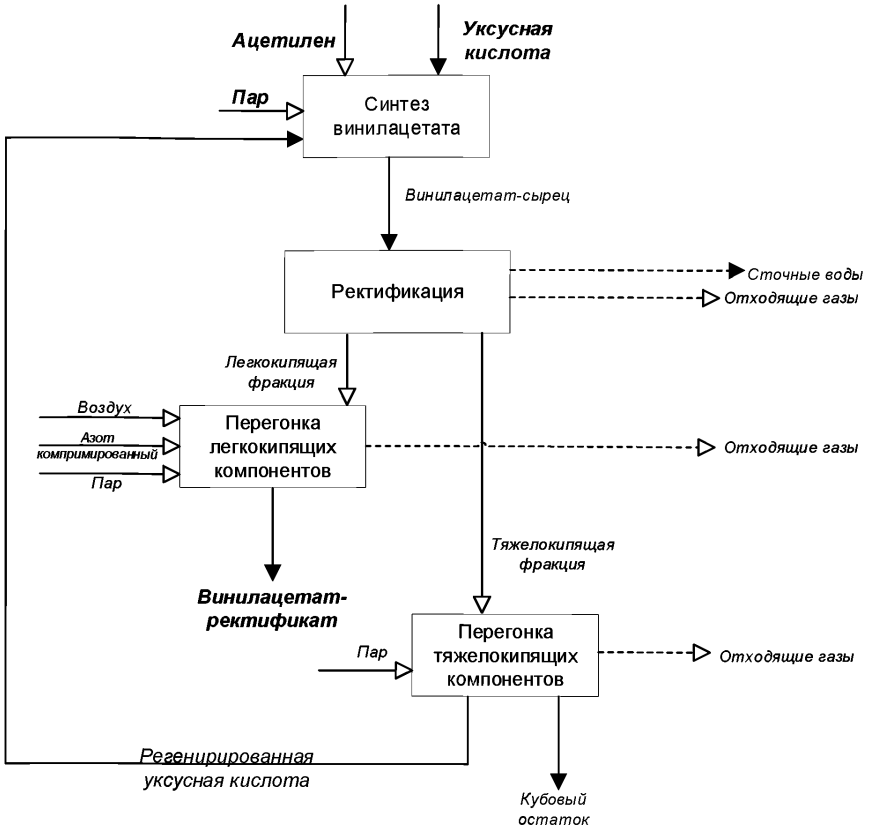


Рисунок 4.12.4 – Принципиальная схема процесса получения винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты

Ацетилен подается в отделение винилацетата, в линию обратного (циркуляционного) ацетилена, смешивается с ним, компримируется до давления не более 0,065 МПа и подается в испарители, где смешивается с парами уксусной кислоты.

Парогазовая смесь ацетилена и уксусной кислоты, нагретая до температуры, необходимой для начала синтеза винилацетата или разогрева катализатора в контактных аппаратах, поступает через верхние крышки в контактные аппараты и проходит с верха в низ трубки с цинкацетатным катализатором. Реакционные газы выходят из конусных нижних крышек контактных аппаратов и, пройдя через рекуператор, поступают в нижнюю часть скруббера. Конверсию уксусной кислотой ацетилена в парогазовой фазе с получением реакционных газов можно разделить на 4 периода: пусковой, вывод агрегата на максимальную нагрузку, период стабильной работы с высокой производительностью, заключительный период работы со значительной потерей производительности. Весь цикл длится около 320 –480 сут., по окончании которого выполняют перегрузку катализатора контактных аппаратов.

Парогазовая смесь из реакторов поступает в скруббер. В скруббере реакционные газы орошаются винилацетатом-сырцом, в результате чего из реакционных газов конденсируются уксусная кислота, винилацетат, ацетальдегид, кротоновый альдегид, этилидендиацетат и другие побочные продукты реакции. Из верхней части скрубберов выводится не вступивший в реакцию ацетилен, который возвращается в цикл. Во избежание накопления в циркуляционном ацетилене гомологов ацетилена, CO_2, CO, N_2, CH_4, а также азота и кислорода, часть возвратного ацетилена сбрасывается на факел или направляется в отделение получения ацетальдегида.

Далее смесь винилацетата-сырца с продуктами реакции поступает на узел ректификации, где получают товарный винилацетат в процессе следующих стадий:

– разделения винилацетата-сырца на легкокипящие и тяжелокипящие компоненты;

– выделения ацетальдегидной фракции винилацетата из смеси легкокипящих компонентов;

– выделения смеси ацетальдегида и ацетона, а также винилацетата из ацетальдегидной фракции винилацетата (смесь ацетальдегида и ацетона далее направляется на сжигание на установку термического обезвреживания (УТО));

– выделения высококипящих компонентов (гидрохинон, бензол, этилидендиацетат, кротоновый альдегид), с получением винилацетата-ректификата (товарный винилацетат откачивается на склад ЛВЖ в хранилища);

– выделения из уксусной кислоты высококипящих компонентов (высококипящие компоненты (гидрохинон, осмолы, этилидендиацетат и др.) накапливаются и направляются на сжигание на установку термического обезвреживания (УТО));

– выделения кротоновой фракции (кротонового альдегида и воды) (выделенная регенерированная уксусная кислота возвращается в цикл, кротоновая фракция уксусной кислоты направляется на сжигание на установку термического обезвреживания (УТО)).

Описание технологического процесса получения винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты приведено в табл. 4.12.11.

Таблица 4.12.11 – Описание технологического процесса получения винилацетата синтезом из ацетилена и уксусной кислоты

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Ацетилен. Уксусная кислота. Пар	Синтез винилацетата	Винилацетат-сырец		Контактный аппарат	
Винилацетат-сырец	Ректификация	Легкокипящая фракция. Тяжелокипящая фракция	Отходящие газы	Ректификационная колонна	
Легкокипящая фракция. Воздух. Пар. Азот компримированный	Перегонка легкокипящих компонентов	Винилацетат-ректификат	Отходящие газы	Ректификационная колонна	
Тяжелокипящая фракция. Пар	Перегонка тяжелокипящих компонентов	Регенерированная уксусная кислота. Кубовый остаток	Отходящие газы	Ректификационная колонна	

4.12.3.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве винилацетата

Нормы расхода сырья и энергоресурсов производства винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты приведены в табл. 4.12.12.

Таблица 4.12.12 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Сырье	кг/т	84	159
Электроэнергия	кВт·ч/т	258	315
Теплоэнергия	Гкал/т	3,20	4,35
Топливо	тыс. $м^{3}/т$	0,08	0,10

Нормы расхода сырья и энергоресурсов производства винилацетата синтезом из ацетилена и уксусной кислоты приведены в табл. 4.12.13.

Таблица 4.12.13 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве винилацетата синтезом из ацетилена и уксусной кислоты

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Ацетилен	кг/т	–	380
Кислота уксусная синтетическая	кг/т	–	768,5
Электроэнергия	кВт·ч/т		135
Теплоэнергия	Гкал/т	2,57	2,93

Характеристика выбросов, сбросов и отходов, образующихся при производстве винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты, приведена в табл. 4.12.14–4.12.16 соответственно.

Таблица 4.12.14 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т винилацетата		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	1,44	–
Метан	0,0176	0,0191	0,0184
Серы диоксид	0,63	0,79	0,71
Углерода оксид (CO)	3,05	4,03	3,54
Винилацетат	0,07	0,10	0,085

Таблица 4.12.15 – Сбросы при производстве винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т винилацетата		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
pH	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации подаются на сооружения биохимической очистки	6,5	8,5	–
Ацетальдегид		–	0,014	–
Кислота уксусная		–	0,06	–
Винилацетат		–	0,02	–

Таблица 4.12.16 – Отходы производства при производстве винилацетата синтезом из этилена и уксусной кислоты

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т винилацетата		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Конденсат легкокипящей фракции при выделении побочных продуктов синтеза винилацетата-сырца	3	Выделение побочных продуктов из винилацетата-сырца на узле выделения побочных продуктов (ацетальдегид, метилацетат, этилацетат)	сжигание отходов	-	14.3	-
Кубовый остаток ректификации винилацетата после отделения уксусной кислоты при производстве винилацетата	3	Выделение побочных продуктов из возвратной уксусной кислоты на узле выделения высококипящих продуктов	сжигание отходов	-	17,2	-
Воды, отработанные при абсорбции уксусной кислоты из газов системы азотного дыхания емкостей хранения уксусной кислоты	3	Улавливание паров уксусной кислоты в колонне при производстве винилацетата	сжигание отходов	-	1,11	-
Отходы минеральных масел компрессорных	3	Процесс замены масла в компрессорах и в насосном оборудовании	Вторичное использование	-	0,20	-

Характеристика выбросов, сбросов и отходов, образующихся при производстве винилацетата синтезом из ацетилена и уксусной кислоты, приведена в табл. 4.12.17–4.12.19 соответственно.

Таблица 4.12.17 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве винилацетата синтезом из ацетилена и уксусной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т винилацетата		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	1,14	–
Метан	–	0,15	–
Углерода оксид (CO)	–	6,30	–
Винилацетат	–	0,22	–
Аммиак	–	0,59	–
Взвешенные вещества	–	0,02	–
Ацетальдегид	–	0,03	–

Таблица 4.12.18 – Сбросы при производстве винилацетата синтезом из ацетилена и уксусной кислоты

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т винилацетата		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации	–	109,1	–

Таблица 4.12.19 – Отходы производства при производстве винилацетата синтезом из ацетилена и уксусной кислоты

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т винилацетата		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор синтеза винилацетата на основе активированного угля, содержащий ацетат цинка, отработанный	3	Замена отработанного катализатора на основе активированного угля, содержащего ацетат цинка, производства винилацетата	Захоронение на полигоне промышленных отходов	-	11,3	-

Окончание таблицы 4.12.19

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т винилацетата		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы очистки сточных вод от промывки оборудования и использования катализатора синтеза винилацетата	3	Механическая и физико-химическая очистка (осаждение) сточных вод от промывки оборудования и использования катализатора синтеза винилацетата	Захоронение на полигоне промышленных отходов	-	2,58	-

4.13. Производство малеинового ангидрида

Малеиновый ангидрид (МАН) – многофункциональный базовый химикат, который применяется практически во всех отраслях промышленной химии. При переработке малеинового ангидрида получают материалы, применяемые в строительстве, сельском хозяйстве, автомобилестроении, производстве лакокрасочных материалов, мебели, фармацевтических препаратов и других отраслях. Он является сырьем для пленок, синтетических волокон, фармацевтических препаратов, моющих средств, топливных компонентов и масел.

4.13.1. Описание технологического процесса производства малеинового ангидрида

Малеиновый ангидрид получают окислением н-бутана.

Технологический процесс производства малеинового ангидрида состоит из следующих основных стадий:

- компримирования воздуха;
- синтеза малеинового ангидрида;
- абсорбции малеинового ангидрида;
- десорбции малеинового ангидрида;
- очистки малеинового ангидрида;
- кристаллизации.

Поточная схема процесса получения малеинового ангидрида окислением н-бутана приведена на рис. 4.13.1.

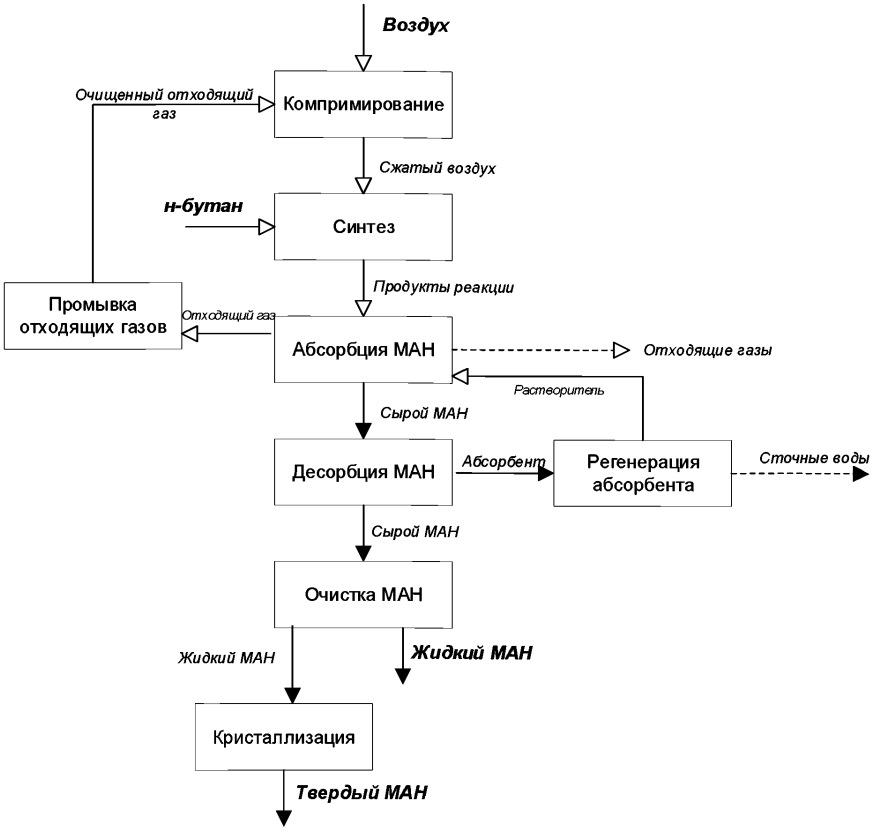


Рисунок 4.13.1 – Принципиальная технологическая схема получения малеинового ангидрида окислением н-бутана

Сжатая смесь атмосферного воздуха и рециклового отходящего газа и н-бутан поступают в реакционную систему для получения малеинового ангидрида путем парофазного окисления н-бутана. Далее продукты реакции поступают в узел абсорбции малеинового ангидрида, который предназначен для извлечения малеинового ангидрида из контактного газа с помощью органического растворителя (дибутилфталат). Затем в узле десорбции происходит извлечение под вакуумом малеинового ангидрида, растворенного в потоке абсорбента. Абсорбент направляется на узел регенерации для удаления из растворителя водорастворимых примесей путем смешения растворителя с водой. Затем вода с растворенными примесями отделяется от абсорбента в центрифуге и подается на концентрирование. Растворитель поступает в отпарную колонну для удаления следов воды и подается в колонну узла абсорбции.

Сырой малеиновый ангидрид очищают от следов легких и тяжелых фракций перед подачей в емкости хранения.

Далее жидкий очищенный малеиновый ангидрид может подаваться либо на установку чешуирования для производства брикетов, либо на установку кристаллизации для производства пастилок.

Процесс производства брикетов выполняется в два этапа. На первом этапе жидкий малеиновый ангидрид подается в кристаллизатор для производства чешуек. Жидкий малеиновый ангидрид поступает в ванну кристаллизатора (комплектная установка). Ванна укомплектована рубашкой для поддержания температуры жидкого малеинового ангидрида выше температуры застывания. Барабан, частично погруженный в ванну, вращается, и на его поверхности образуется тонкий слой кристаллов за счет охлаждения внутренней поверхности барабана водой. Кристаллы срезаются с ленты ножом в виде чешуек.

На втором этапе чешуйки под действием силы тяжести подаются на установку брикетирования (комплектная установка). Установка представляет собой пресс, состоящий из двух противоположно вращающихся валиков с карманами, вырезанными на них. Шнековый питатель дозирует подачу чешуек малеинового ангидрида на валики. При вращении валиков чешуйки малеинового ангидрида захватываются и прессуются в брикеты.

Принцип работы установки по производству пастилок аналогичен работе установки чешуирования.

Вентилируемый воздух с установок кристаллизации (чешуирования и получения пастилок), установки брикетирования и упаковочных установок с помощью воздуходувки направляется в скруббер, в котором следы малеинового ангидрида, присутствующие в воздухе, поглощаются потоком сухого растворителя. В скруббер также подаются газообразные сдувки с других блоков.

Описание технологического процесса получения формальдегида на серебряном катализаторе приведено в табл. 4.13.1.

Таблица 4.13.1 – Описание технологического процесса получения малеинового ангидрида окислением н-бутана

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Воздух. Очищенный отходящий газ	Компримирование	Сжатый воздух		Компрессор	
Н-бутан. Сжатый воздух	Синтез	Продукты реакции		Реактор	
Продукты реакции	Абсорбция	Парогазовая смесь. Отходящий газ	Отходящие газы	Колонна	Скруббер
Отходящий газ	Промывка отходящего газа	Очищенный отходящий газ		Центрифуга	
Парогазовая смесь	Десорбция	Сырой малеиновый ангидрид. Абсорбент	Сточные воды	Десорбер	Испаритель
Абсорбент. Вода	Регенерация абсорбента	Растворитель	Сточные воды	Колонна. Центрифуга	Испаритель
Сырой малеиновый ангидрид	Очистка малеинового ангидрида	Жидкий малеиновый ангидрид		Колонна	
Жидкий малеиновый ангидрид	Кристаллизация	Твердый малеиновый ангидрид		Кристаллизатор	Скруббер

4.13.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве малеинового ангидрида

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.13.2.

Таблица 4.13.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве малеинового ангидрида окислением н-бутана

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
н-бутан	кг/т	930	950
Водяной пар	кг/т	300	400
Топливный газ	кг/т	350	450

Характеристика выбросов и сбросов, образующихся при производстве малеинового ангидрида, приведена в табл. 4.13.3 и 4.13.4 соответственно.

Таблица 4.13.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве малеинового ангидрида

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т малеинового ангидрида		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Углерода оксид (CO)	1,5	2,5	
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	3,0	4,0	
Ангидрид малеиновый	0,5	1,5	
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица 4.13.4 – Сбросы при производстве малеинового ангидрида

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т малеинового ангидрида		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Образующиеся стоки проходят различные стадии очистки: физико-химическая очистка, осветительные сорбционные фильтры, озонирование, обратный осмос, выпаривание солесодержащих стоков	0	0	
Нефтепродукты		0	0	
Данные приведены для бессточной технологии (вся очищенная вода возвращается в технологический процесс)				

4.14. Производство ацетилена

Ацетилен (этин, химическая формула C_2H_2) – исходный продукт для многих важнейших химических производств. Например, из ацетилена получают различные галогенпроизводные, такие как тетрахлорэтан и трихлорэтилен, являющиеся хорошими растворителями, а также винилхлорид, служащий мономером для получения поливинилхлорида. Кроме этого, ацетилен используется для получения синтетических каучуков.

4.14.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве ацетилена термоокислительным пиролизом метана природного газа

Сущность термоокислительного пиролиза природного газа заключается в расщеплении молекул метана при температуре 1300–1500°С.

Основными стадиями технологического процесса являются:

– компримирование кислорода;

– термоокислительный пиролиз метана природного газа;

– сжигание сажи и гомологов ацетилена;

– компримирование газов пиролиза;

– поглощение гомологов ацетилена, ацетилена и диоксида углерода селективным растворителем;

– десорбция ацетилена;

– регенерация растворителя.

Поточная схема процесса получения ацетилена термоокислительным пиролизом метана природного газа приведена на рис. 4.14.1.

Предварительно нагретые в огневых подогревателях до температуры 650°С кислород и природный газ смешиваются и поступают в реакционный канал, где происходит процесс термоокислительного пиролиза метана. При горении метано-кислородной смеси в реакционном канале развивается высокая температура, при которой происходит пиролиз метана с образованием газов пиролиза. Наряду с указанными основными реакциями протекают другие реакции, в результате которых происходит образование гомологов ацетилена и частичное разложение ацетилена с образованием сажи.

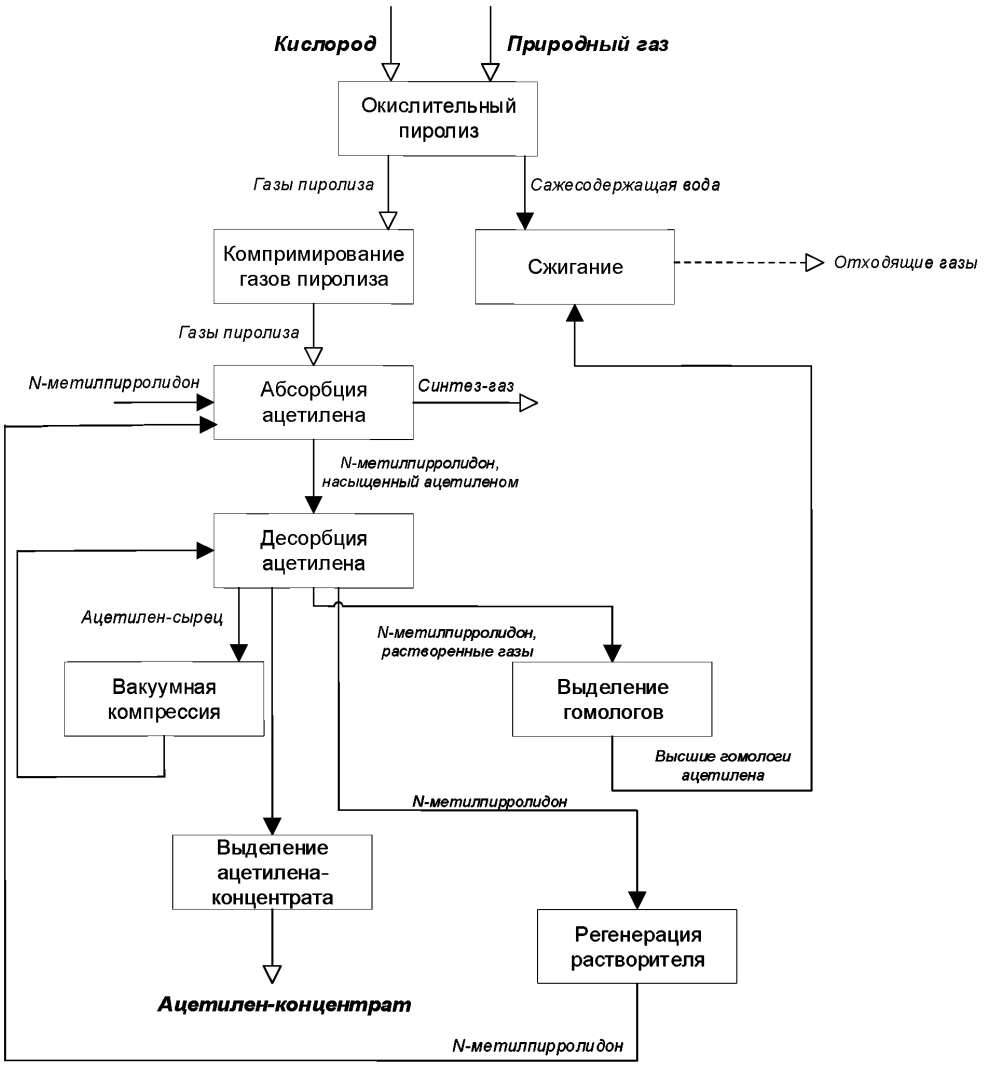


Рисунок 4.14.1 – Принципиальная схема производства ацетилена термоокислительным пиролизом метана природного газа

На выходе из реакционного канала газы пиролиза подвергаются мгновенному охлаждению (закалке) и дальнейшему охлаждению оборотной водой. Газы пиролиза очищаются от сажи водой в скруббере, электрофильтре. Сажесодержащая вода из аппаратов сажеочистки агрегатов пиролиза поступает в сажеотстойники, где происходит отделение сажи, которая далее в виде водяной пульпы подается в циклонные печи для сжигания.

Очищенные от сажи и охлажденные газы пиролиза поступают на установку предварительной промывки газов пиролиза, которая проводится орошением циркулирующим N-метилпирролидоном. После промывки газы пиролиза компримируются до давления 9,0 кгс/см^2.

Газы пиролиза поступают в нижнюю часть абсорбера, где в процессе контакта газа N-метилпирролидоном происходит абсорбция растворителем ацетилена, высших гомологов ацетилена и диоксида углерода CO_2. Неабсорбированные газы или синтез-газ (H_2, CO, CH_4, C_2H_6, N_2, O_2) отводятся из верхней части абсорбера и далее, как сырье, направляются в производство метанола.

Растворитель из кубовой части абсорбера передавливается в верхнюю часть десорбера I ступени, где за счет снижения давления и повышения температуры среды происходят десорбция газов из раствора N-метилпирролидона и разделение на фракции: из верхней части отводится циркуляционный газ (этан C_2H_6, этилен C_2H_4, азот N_2, диоксид углерода CO_2), возвращаемый в коллектор газов пиролиза; из средней части – товарный ацетилен-концентрат, который далее выдается как товарный продукт в производство ацетилена и, после дополнительной очистки от диацетилена, в производство винилацетата.

N-метилпирролидон, насыщенный ацетиленом, гомологами ацетилена и парами воды, из кубовой части десорбера I ступени поступает на распределительную тарелку теплового десорбера II ступени, состоящего из вакуумного и теплового десорбера. В вакуумном десорбере II ступени происходит десорбция оставшихся растворенных в N-метилпирролидоне газов и выпаривание воды. Из верхней части вакуумного десорбера II ступени вакуумным компрессором отбирается ацетиленсодержащая парогазовая смесь (ацетилен-сырец), направляемая в тепловой десорбер, где происходит десорбция ацетилена из нагретого растворителя и дополнительная очистка ацетилена-сырца от гомологов ацетилена. Из вакуумного десорбера отбирается парогазовая смесь, содержащая гомологи ацетилена, ацетилен, пары воды и N-метилпирролидон, которая затем в промывной колонне очищается от паров N-метилпирролидона и направляется в качестве топлива в циклонные печи. Ацетилен-сырец возвращается в десорбер I ступени.

Для удаления из циркулирующего N-метилпирролидона полимеров, образующихся в процессах абсорбции и десорбции ацетилена, в две ступени проводят регенерацию растворителя методом двухступенчатого вакуум-упаривания. Очищенный от полимеров N-метилпирролидон возвращается в цикл. Сухой остаток полимеров, полученный в результате выпаривания осмоленного N-метилпирролидона в испарителях II ступени, выгружается в бункер-накопитель и далее направляется на захоронение.

Описание технологического процесса получения ацетилена термоокислительным пиролизом метана природного газа приведено в табл. 4.14.1.

Таблица 4.14.1 – Описание технологического процесса получения ацетилена термоокислительным пиролизом метана природного газа

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное Технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Кислород. Природный газ	Окислительный пиролиз	Газы пиролиза. Сажесодержащая вода		Реактор	
Сажесодержащая вода	Сжигание сажи		Отходящие газы	Сажеотстойники. Циклонные печи	
Газы пиролиза. N-метилпирролидон	Абсорбция ацетилена	Синтез-газ. N-метилпирролидон, насыщенный ацетиленом		Абсорбер	
N-метилпирролидон, насыщенный ацетиленом	Десорбция ацетилена	Ацетилен-сырец. Растворитель. Парогазовая смесь, содержащая гомологи ацетилена, ацетилен, пары воды и N-метилпирролидон		Десорбер	
Ацетилен-сырец	Выделение ацетилена-концентрата	Ацетилен-концентрат		Десорбер	
Ацетилен-сырец	Вакуумная компрессия	Ацетилен-сырец		Вакуумный компрессор	
Растворитель	Регенерация растворителя	N-метилпирролидон		Вакуум-эжекционная установка	
Парогазовая смесь, содержащая гомологи ацетилена, ацетилен, пары воды и N-метилпирролидон	Выделение гомологов	Гомологи ацетилена		Паро-эжекторный вакуум-насос	

4.13.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве ацетилена

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.14.2.

Таблица 4.14.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве ацетилена

Наименование	Единицы измерения	Термоокислительный пиролиз метана природного газа	
		Расход	
		минимальный	максимальный
Природный газ	тыс. $м^3$/т		6,96
Технологический кислород	тыс. $м^3$/т		3,87
Электроэнергия	кВт·ч/т		2400
Теплоэнергия	Гкал/т	5,26	5,56

Характеристика выбросов, сбросов и отходов, образующихся при производстве ацетилена, приведена в табл. 4.14.3–4.14.5 соответственно.

Таблица 4.14.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве ацетилена

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т ацетилена		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	4,92	–
Метан	–	0,71	–
Серы диоксид	–	0,028	–
Углерода оксид (CO)	–	25,1	–
Этилен	–	0,05	–
Ацетилен	–	0,53	–

Таблица 4.14.4 – Сбросы при производстве ацетилена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т ацетилена		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации	–	2,33	–

Таблица 4.14.5 – Отходы производства при производстве ацетилена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т ацетилена		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы регенерации N-метилпирролидона в производстве ацетилена	3	Испаритель	Захоронение		19,3	
Отходы зачистки оборудования производства ацетилена	4	Коксоотделитель реакторов пиролиза,шламоотстойник	Захоронение		17,9	

4.15. Производство ацетальдегида

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь, метилформальдегид, химическая формула CH_3CHO) – один из наиболее важных альдегидов, широко встречающийся в природе, который производится в больших количествах.

4.15.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве ацетальдегида методом парофазной гидратации ацетилена

Технологический процесс производства ацетальдегида методом парофазной гидратации ацетилена на кадмий-кальцийфосфатном катализаторе включает в себя следующие основные стадии:

- перегрев водяного пара;
- компримирование ацетилена;
- парофазную гидратацию ацетилена;
- ректификацию водно-альдегидного конденсата;
- ректификацию кротоново-ацетоновой фракции;
- ректификацию и химическую очистку ацетоновой фракции.

Поточная схема процесса получения ацетальдегида методом парофазной гидратации ацетилена на кадмий-кальцийфосфатном катализаторе приведена на рис. 4.15.1.

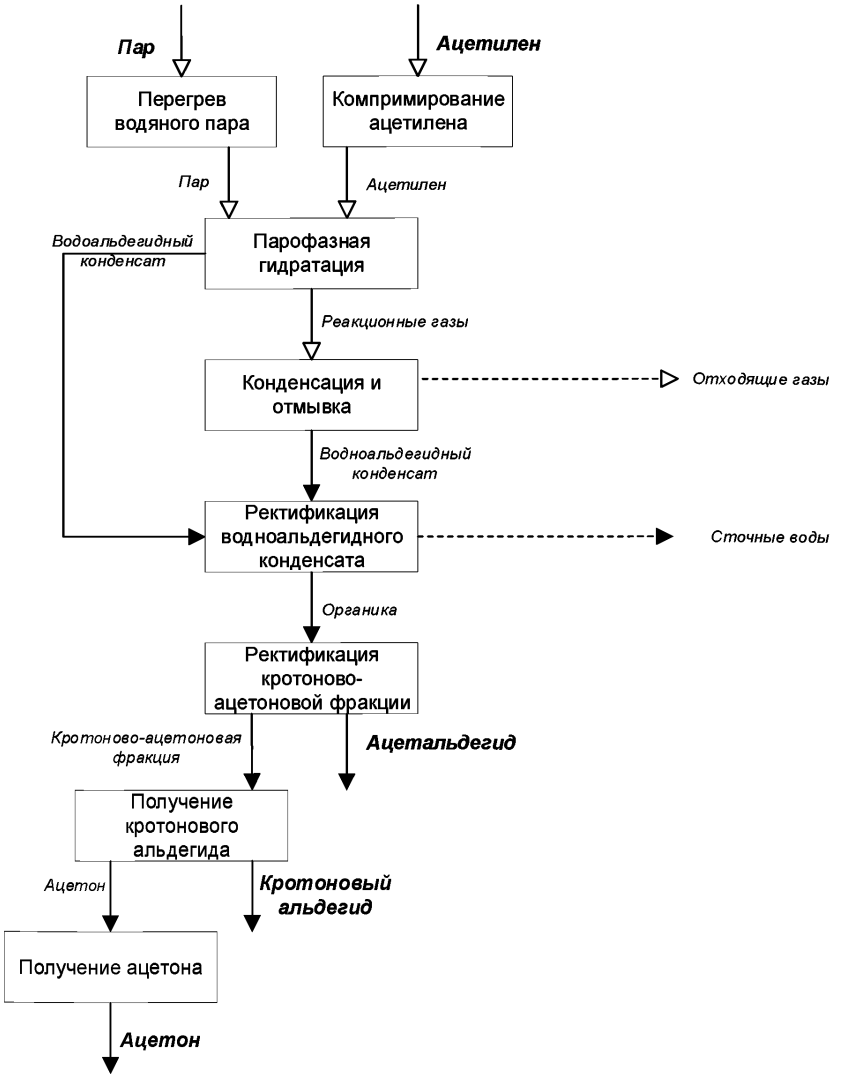


Рисунок 4.15.1 – Принципиальная схема производства ацетальдегида парофазной гидратацией ацетилена

Ацетилен-концентрат из отделения концентрирования производства ацетилена, ацетиленовые сдувки производства винилацетата и рециркулирующий ацетилен смешиваются в коллекторе всаса газодувки, сжимаются до давления не более 0,12 МПа и через водоотделитель направляются по ацетиленопроводу в смеситель реактора гидратации ацетилена. Водяной пар поступает в пароперегревательную печь, в которой он нагревается за счет тепла дымовых газов, образующихся при сгорании природного газа.

Перегретый до температуры не более 500°С пар поступает в смеситель реактора гидратации ацетилена. Дымовые газы через дымовую трубу сбрасываются в атмосферу.

В реакторе происходит парофазная гидратация ацетилена на кадмий-кальций-фосфатном катализаторе с образованием ацетальдегида. В результате неполной реакции гидратации высших ацетиленовых углеводородов происходит образование побочных продуктов: ацетон, кротоновый ангидрид, диацетилен и др. Газы реакции охлаждаются в котле-утилизаторе, холодильнике, конденсируются и конденсат поступает на узел перегонки. Несконденсировавшие газы отмываются от органических соединений, возвращаются в цикл и частично направляются для переработки в производство ацетилена.

Водно-альдегидный конденсат из емкостей отмывных колонн направляется в колонны для отпарки органических продуктов реакции от воды и отделения фракции ацетальдегида от фракции кротонового альдегида и ацетона. Колонна ректификации ацетальдегида предназначена для получения товарного продукта. Товарные продукты: ацетальдегид, кротоновый альдегид и ацетон направляются на склад готовой продукции.

Описание технологического процесса получения ацетальдегида методом парофазной гидратации ацетилена на кадмий-кальцийфосфатном катализаторе приведено в табл. 4.15.1.

Таблица 4.15.1 – Описание технологического процесса получения ацетальдегида парофазной гидратацией ацетилена

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пар	Перегрев водяного пара	Пар		Пароперегревательная печь	
Ацетилен	Компримирование ацетилена	Ацетилен		Огнепреградительная башня	
Пар. Ацетилен	Парофазная гидратация ацетилена	Реакционные газы. Водоальдегидный конденсат		Реактор	
Реакционные газы	Конденсация и отмывка	Водоальдегидный конденсат	Отходящие газы	Конденсатор. Промывная колонна	
Водоальдегидный конденсат	Ректификация водноальдегидного конденсата	Органика	Сточные воды	Котел-утилизатор. Конденсатор Колонна	

Окончание таблицы 4.15.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Органика	Ректификация кротоново-ацетоновой фракции	Ацетальдегид. Кротоново-ацетоновая фракция		Ректификационная колонна. Выпарная колонна	
Кротоново-ацетоновая фракция	Получение кротонового альдегида	Кротоновый альдегид. Ацетон		Ректификационная колонна.	
Ацетон	Получение ацетона	Ацетон		Ректификационная колонна	

4.15.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве ацетальдегида

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.15.2.

Таблица 4.15.2 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве ацетальдегида парофазной гидратацией ацетилена

Наименование	Единицы измерения	Методом парофазной гидратации ацетилена на кадмий-кальцийфосфатном катализаторе	
		Расход	
		минимальный	максимальный
Ацетилен-концентрат	кг/т		705
Конденсат паровой	кг/т	16133	16833
Электроэнергия	кВт·ч/т	150	157
Теплоэнергия	Гкал/т	10,14	10,69

Характеристика выбросов, сбросов и отходов, образующихся при производстве ацетальдегида, приведена в табл. 4.15.3–4.15.5 соответственно.

Таблица 4.15.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве ацетальдегида парофазной гидратацией ацетилена

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ, кг/т ацетальдегида		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)		0,52	
Углерода оксид		5,24	
Серы диоксид		0,003	
Ацетальдегид		0,017	
Ацетилен		0,91	

Таблица 4.15.4 – Сбросы при производстве ацетальдегида парофазной гидратацией ацетилена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т ацетальдегида		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации	–	163,6	–

Таблица 4.15.5 – Отходы производства при производстве ацетальдегида парофазной гидратацией ацетилена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т ацетальдегида		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Жидкие органические отходы очистки и ректификации продуктов в производстве ацетальдегида	2	Ректификация (отгонка) контактного газа, образованного при парофазной гидратации ацетилена на кальций-кадмий-фосфатном катализаторе	Термическое обезвреживание		52,67	
Отходы защелачивания ацетонасырца при производстве ацетона	3	Выделение защелачиванием непредельных углеводородов из ацетонасырца при получении ацетона	Термическое обезвреживание		3,63	

Окончание таблицы 4.15.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т ацетальдегида		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор кальций-кадмий фосфатный производства ацетальдегида отработанный	3	Реактор парофазной гидратации ацетилена на кальций-кадмий фосфатном катализаторе	Регенерация		2,17	

4.16. Производство уксусной кислоты

Уксусная кислота (этановая кислота, химическая формула CH_3COOH) применяется для получения лекарственных и душистых веществ, таких как растворитель (например, в производстве ацетилцеллюлозы, ацетона). Она используется в книгопечатании и крашении. Уксусная кислота используется как реакционная среда для проведения окисления различных органических веществ.

4.16.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве уксусной кислоты

Уксусная кислота получается прямым взаимодействием оксида углерода и метанола в газожидкостном реакторе с механическим перемешиванием.

Технологический процесс производства уксусной кислоты прямым взаимодействием оксида углерода и метанола состоит из следующих основных стадий:

1) получение оксида углерода:

а) очистка природного газа от сернистых соединений;

б) конверсия природного газа;

в) очистка конвертированного газа от диоксида углерода;

г) газоразделение;

д) компремирование газовых потоков;

2) получение уксусной кислоты:

а) синтез уксусной кислоты;

б) ректификация уксусной кислоты;

в) улавливание легких фракций.

Поточная схема процесса получения уксусной кислоты прямым взаимодействием оксида углерода и метанола приведена на рис. 4.16.1.

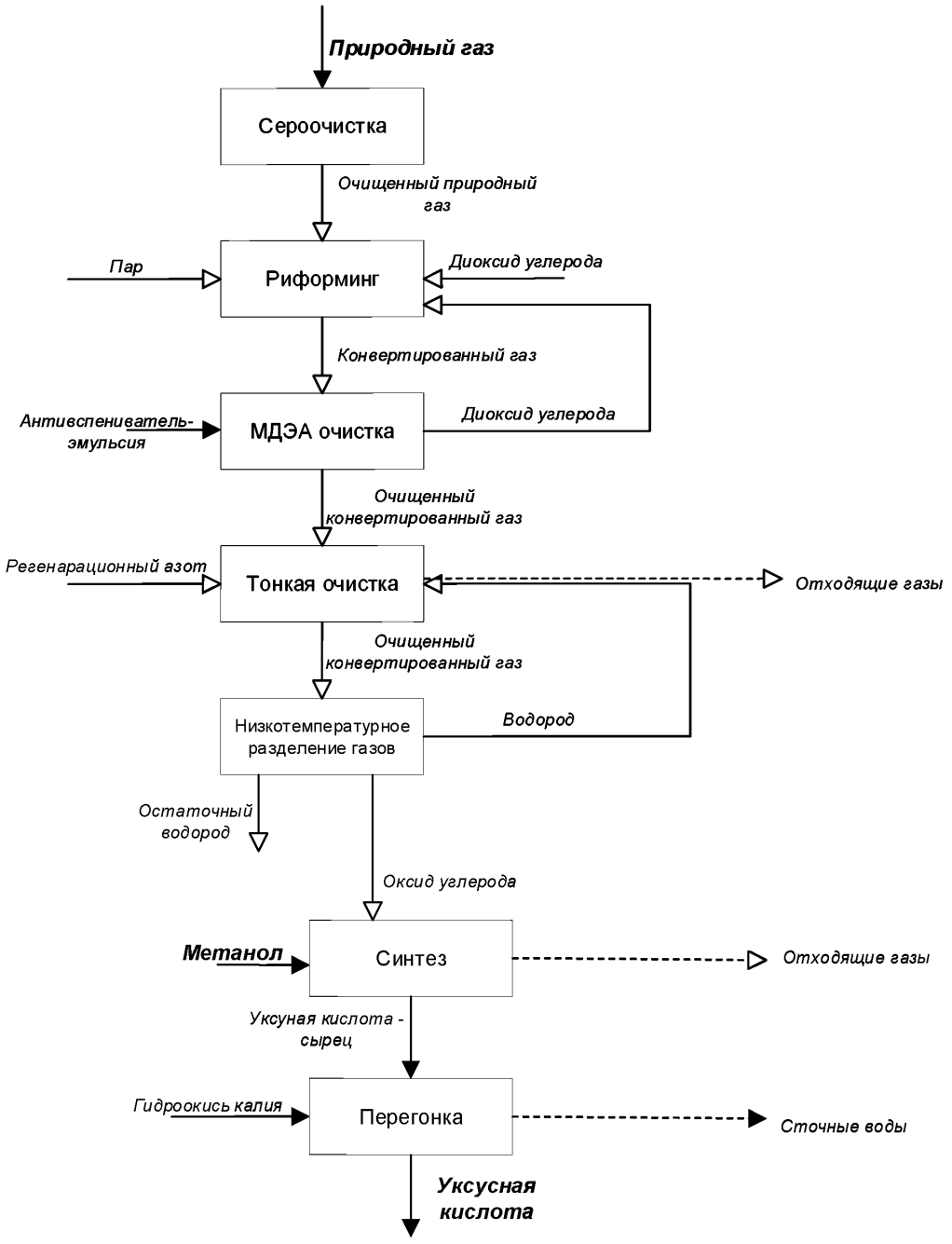


Рисунок 4.16.1 – Принципиальная схема производства уксусной кислоты прямым взаимодействием оксида углерода и метанола

Для катализатора конверсии метана сера является ядом, поэтому природный газ проходит предварительную очистку от сернистых соединений. Очистка проводится в два

этапа. На первом этапе сероорганические соединения, содержащиеся в природном газе, подвергаются гидрированию на кобальтмолибденовом катализаторе. На втором этапе осуществляется поглощение сероводорода оксидом цинка.

Оксид углерода получают пароуглекислотной конверсией природного газа. Процесс осуществляется в трубчатой печи риформинга на никелевом катализаторе при температуре газа на выходе реакционных труб 790–885°С, давлении 1,0–1,2 МПа и объемной скорости не более 2300 $ч^{-1}$. Реакция парового риформинга является эндотермичной, и тепло реакции обеспечивается сжиганием топлива – природного газа, топливного газа, отходящего из криогенной установки. Необходимое для процесса тепло получается при сжигании топлива в панельных беспламенных горелках и подводится через стенки реакционных труб печи. Тепло конвертированного газа утилизируется в котлах-утилизаторах для получения пара. Окончательное охлаждение газа проводится в водяном холодильнике, сконденсировавшаяся влага отделяется в сепараторе и используется в системе парообразования. Полученный конвертированный газ направляется на стадию очистки от диоксида углерода. Процесс конверсии ведется таким образом, чтобы в полученном конвертированном газе объемная доля остаточного метана составляла не более 0,8%.

Диоксид углерода, присутствующий в сырьевом ковертированном газе, удаляется путем абсорбции метилдиэтаноламином (МДЭА) в абсорбере. Очищенный от CO_2 газ компрессором подается на стадию разделения смеси оксида углерода и водорода. Регенерация насыщенного диоксидом углерода метилдиэтаноламинового раствора проводится в колонном аппарате (регенераторе). Выделившийся при этом диоксид углерода снова используется в процессе.

Газовая смесь после стадии очистки от диоксида углерода сжимается компрессором и подается на стадию газоразделения. Пройдя предварительную осушку на синтетических цеолитах от влаги и CO_2, исходный газ подается в блок разделения газов. Блок разделения газов – это установка, состоящая из трех тарельчатых колонн, теплообменной и емкостной аппаратуры, турбодетандера и вспомогательного оборудования. В блоке осуществляется низкотемпературное разделение исходного газа на оксид углерода, водород и метан. Водород является отходом процесса и используется в других производствах. Метан используется в качестве абсорбента оксида углерода в первой колоне низкотемпературного блока. Полученный оксид углерода направляется на стадию синтеза уксусной кислоты.

Для создания требуемого давления газовых потоков на всех стадиях процесса получения оксида углерода используются два поршневых одноступенчатых компрессора без смазки цилиндров и три центробежных с общей системой смазки.

В процессе получения уксусной кислоты используется пар различных параметров:

1) пар с давлением 4,0–4,4 Мпа;

2) пар с давлением 0,55–0,85 Мпа;

3) пар с давлением 1,40–1,50 МПа.

Пар с давлением 4,0 МПа получается на стадии конверсии природного газа в змеевиках и в охладителях за счет утилизации тепла конвертированного газа и дымовых газов.

Пар с давлением 1,4 МПа получается редуцированием пара 4,0 МПа и пара с давлением 2,0 МПа, поступающего из сети.

Пар 0,55–0,85 МПа получается из пара 1,4 МПа из заводской сети и используется на внутренние нужды цеха. Имеются две системы сбора парового конденсата. В одной собирается конденсат пара 1,4 МПа. Из этой системы пар вторичного вскипания выдается в коллектор пара 0,85 МПа пониженного давления, а конденсат используется в системе парообразования, избыток конденсата выдается в сеть.

Уксусную кислоту получают карбонилированием метанола при температуре 185 С, давлении 2,8 МПа в присутствии катализатора процесса – комплексных соединений родия. Промотором катализаторной системы являются соединения йода – йодистый метил и йодистый водород.

Кроме пропионовой кислоты, в процессе синтеза образуются другие легкокипящие примеси, такие как муравьиная кислота, ацетальдегид, диметиловый эфир и т. д., а также насыщенные углеводороды.

Очистка уксусной кислоты проводится на четырех ректификационных колоннах. В первой колонне (колонне легких фракций) извлекаются основная часть промотора (HI, CH_3I), некоторая часть воды и родия, унесенного парами из испарительной емкости для возврата их на стадию синтеза, и уксусная кислота для дальнейшей очистки. Во второй колонне (колонне осушки) производятся обезвоживание уксусной кислоты до массовой концентрации воды не более 0,1% и снижение массовой концентрации HI до величины не более 1,0 $млн^{-1}$. В третьей колонне (колонне тяжелых фракций) удаляются следы легких фракций в виде верхнего погона, а пропионовая кислота и другие тяжелые фракции – из куба колонны. Готовый продукт – уксусная кислота – отбирается в виде бокового потока с 67 тарелки и после охлаждения направляется в хранилища промежуточного склада. Четвертая колонна – колонна отпарки отходов кислоты – извлекает уксусную кислоту из кубового потока колонны тяжелых фракций. Пропионовая кислота концентрируется в кубе, откуда выдается на сжигание. Схемой предусмотрена пятая колонна – колонна удаления алканов, работающая периодически. Колонна служит для удаления следов алканов, которые образуются в реакционной системе и концентрируются в тяжелой фазе верхней части колонны отгонки легких фракций.

Система регенерации легких фракций состоит из абсорбера высокого давления, абсорбера низкого давления, отпарной колонны и вспомогательного оборудования. Эта система предназначена для регенерации метилиода из газов, отводимых на сжигание из реактора стадии синтеза и колонны легких фракций. Извлеченный йодистый метил направляется на стадию синтеза, очищенный газ сжигается в печи сжигания газообразных отходов или на факеле (при нарушении режима). Абсорбентом в обоих абсорберах является уксусная кислота. Регенерация абсорбента проводится в отпарной колонне.

Описание технологического процесса получения уксусной кислоты прямым взаимодействием оксида углерода и метанола приведено в табл. 4.16.1.

Таблица 4.16.1 – Описание технологического процесса получения уксусной кислоты прямым взаимодействием оксида углерода и метанола

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Природный газ	Сероочистка	Очищенный природный газ		Колонна	
Очищенный природный газ. Пар. Диоксид углерода	Риформинг	Конвертированный газ		Печь риформинга	
Конвертированный газ Антивспениватель-эмульсия	МДЭА очистка	Диоксид углерода. Очищенный конвертированный газ		Колонна	
Очищенный конвертированный газ. Регенерационный азот	Тонкая очистка	Очищенный конвертированный газ	Отходящие газы	Колонна	
Очищенный конвертированный газ	Низкотемпературное разделение газов	Водород. Оксид углерода. Остаточный водород		Криогенная установка	
Оксид углерода. Метанол	Синтез	Уксусная кислота-сырец	Отходящие газы	Реактор. Колонна	
Уксусная кислота-сырец. Гидроокись калия	Перегонка	Уксусная кислота	Сточные воды	Колонна	

4.16.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве уксусной кислоты

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 4.16.2.

Таблица 4.16.2 – Нормы расхода сырья и энергоресурсов

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Метанол технический	кг/т	–	540
Двуокись углерода техническая	кг/т	–	470
Газ природный	тыс. $м^3$/т	0,373	0,383
Электроэнергия	кВт·ч/т	420	428
Теплоэнергия	Гкал/т	1,45	1,6

Характеристика выбросов, сбросов и отходов, образующихся при производстве уксусной кислоты, приведена в табл. 4.16.3–4.16.5 соответственно.

Таблица 4.16.3 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве уксусной кислоты прямым взаимодействием оксида углерода и метанола

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т уксусной кислоты		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,45	–
Метан	–	0,008	–
Серы диоксид	–	0,004	–
Углерода оксид (CO)	–	0,56	–
Кислота уксусная	–	0,046	–

Таблица 4.16.4 – Сбросы при производстве уксусной кислоты прямым взаимодействием оксида углерода и метанола

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т уксусной кислоты		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
ХПК	Технологические сточные воды по системе органически загрязненной канализации отводятся на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации	–	3,8	–

Таблица 4.16.5 – Отходы производства при производстве уксусной кислоты прямым взаимодействием оксида углерода и метанола

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т уксусной кислоты		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия кобальтмолибденовый отработанный	3	Реактор гидрирования сероорганических соединений природного газа на кобальтмолибденовом катализаторе	Утилизация		0,03	
Сорбент на основе оксида цинка отработанный	3	Реактор очистки природного газа от сернистых соединений	Утилизация		0,28	
Уголь активированный отработанный, загрязненный негалогенированными органическими веществами (содержание менее 15%)	4	Фильтр раствора МДЭА-очистка высокоуглеродной органики от примесей	Захоронение		0,42	
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием оксида никеля не более 11,0% отработанный	3	Печь риформинга -конверсия метана	Передача специализированной организации, имеющей лицензию, на утилизацию		0,08	

Раздел 5. Производство дихлорэтана и винилхлорида

1,2-дихлорэтан (этиленхлорид, хлористый этилен, химическая формула $C_2H_4Cl_2$, структурная формула $CH_2–Cl–CH_2–Cl$) широко применяется как полупродукт органического синтеза, в основном для получения винилхлорида, а также этиленгликоля и других веществ.

Получают 1,2 дихлорэтан двумя способами: прямым хлорированием этилена в жидкой фазе в присутствии катализатора – хлорида железа (III) и окислительным хлорированием этилена в реакторах, где в качестве катализатора реакции используется хлорид меди.

Винилхлорид (хлористый винил, хлорвинил, хлорэтилен, хлорэтен, этиленхлорид, химическая формула C_2H_3Cl, структурная формула $CH_2=CH–Cl$) является основным продуктом хлорорганического синтеза. Большой объем производимого винилхлорида используется для дальнейшего синтеза поливинилхлорида. Комбинацией стадий хлорирования, дегидрохлорирования и окислительного хлорирования удается создать сбалансированные по хлору процессы получения винилхлорида, когда хлористый водород возвращается в систему, а хлор расходуется только на целевые продукты.

5.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время при производстве дихлорэтана и винилхлорида

5.1.1. Совместное производство дихлорэтана и винилхлорида сбалансированным по хлору методом

Основными видами сырья для производства являются этилен и хлор. Производство дихлорэтана и винилхлорида состоит из следующих основных технологических стадий:

- окислительного хлорирования этилена;
- прямое хлорирование этилена;
- ректификации дихлорэтана;
- пиролиза дихлорэтана и закаливания реакционного пирогаза;
- ректификации винилхлорида.

Поточная схема процесса производства дихлорэтана и винилхлорида приведена на рис. 5.1.

Этилен и хлор поступают на стадию прямого хлорирования в два реактора высокотемпературного хлорирования, в котором тепло реакции отводится за счет испарения дихлорэтана и низкотемпературного прямого хлорирования, в котором тепло реакции отводится за счет циркуляции реакционной массы через внешний теплообменный аппарат охлаждаемый оборотной водой. Газообразный дихлорэтан-сырец из реактора прямого хлорирования этилена направляется на первую ступень конденсации, с которой часть его возвращается обратно в реактор для поддержания уровня, а другая часть идет на вторую ступень конденсации и далее на колонну дистилляции или ректификации. Далее дихлорэтан направляется на стадию пиролиза совместно с рецикловым дихлорэтаном.

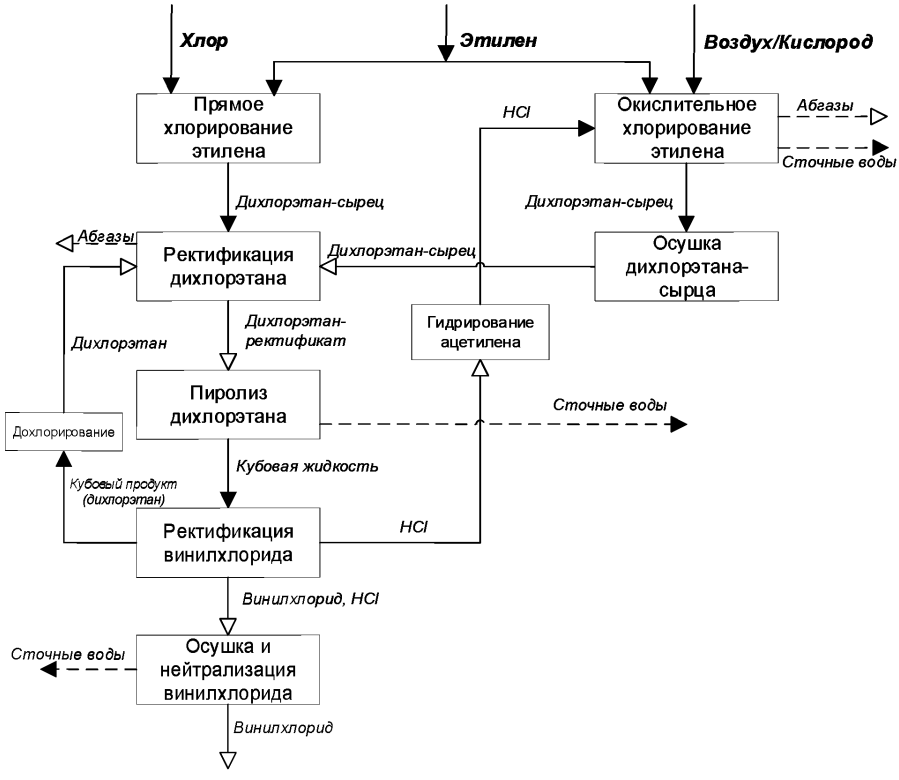


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема производства дихлорэтана и винилхлорида

Дихлорэтан, предварительно подогретый и испаренный, подается в печь пиролиза или крекинга, которая представляет собой трубный реактор с двумя параллельными змеевиками внутри. Тепло для протекания процесса образуется за счет сгорания топливного газа. После печи пирогаз, состоящий из смеси винилхлорида, хлористого водорода и непрореагировавшего дихлорэтана, подается на закалку и далее на стадию конденсации.

После конденсации смесь винилхлорида, хлористого водорода и рециклового дихлорэтана подается на стадию очистки винилхлорида. В первой колонне происходит отделение хлористого водорода, который отбирается сверху колонны и подается на стадию окислительного хлорирования этилена. Затем смесь дихлорэатана и винилхлорида поступает в колонну ректификации винилхлорида, откуда винилхлорид направляется в колонну отпарки для удаления остаточного хлористого водорода. Винилхлорид проходит нейтрализацию остаточного хлористого водорода и подается на полимеризацию.

Рецикловый дихлорэтан подается на стадию очистки дихлорэтана, где происходит его очистка от легкокипящих и высококипящих побочных продуктов, и возвращается на пиролиз.

Газовые сдувки и жидкие побочные продукты направляются на установку сжигания, где при температуре 1200°С происходит их сжигание с получением соляной кислоты.

Хлористый водород направляется на стадию окислительного хлорирования этилена. Далее после закалки (быстрое снижение температуры реакционных газов при смешении с щелочной водой) и отмывки остаточного хлористого водорода щелочью смесь дихлорэтана и воды поступает в декантер, где за счет разницы плотностей между дихлорэтаном и водой происходит их разделение. Дихлорэтан-сырец поступает на стадию сушки дихлорэтана и затем подается на стадию очистки ДХЭ, где он очищается от примесей и подается на пиролиз.

Описание технологического процесса приведено в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Описание технологического процесса совместного производства дихлорэтана и винилхлорида сбалансированным по хлору методом

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Этилен. Хлор	Прямое хлорирование	Дихлорэтан-сырец		Колонна	
Дихлорэтан-сырец. Дихлорэтан	Ректификация дихлорэтана	Дихлорэтан-ректификат	Абгазы	Ректификационная колонна	
Дихлорэтан-ректификат	Пиролиз дихлорэтана	Кубовая жидкость	Сточные воды	Печь пиролиза. Колонна	Скруббер
Кудовая жидкость	Ректификация винилхлорида	Кубовый продукт (дихлорэтан). HCl. Газовые продукты (винилхлорид, HCl)		Ректификационная колонна. Испаритель	
Кубовый продукт (дихлорэтан)	Дохлорирование	Дихлорэтан		Колонна	

Окончание таблицы 5.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Газовые продукты (винилхлорид, HCl)	Осушка и нейтрализация	Винилхлорид	Сточные воды	Колонна	
HCl. Воздух/кислород. Этилен	Окислительное хлорирование	Дихлорэтан-сырец	Абгазы. Сточные воды	Колонна Реактор	
Дихлорэтан-сырец	Осушка дихлорэтана-сырца	Дихлорэтан-сырец		Колонна	

5.1.2. Получение дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена в присутствии катализатора

Основными видами сырья для производства дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена являются этилен и хлор. Производство дихлорэтана и состоит из следующих основных технологических стадий:

- хлорирования этилена;
- дохлорирования;
- отгонки хлористого водорода;
- ректификации дихлорэтана-сырца.

Поточная схема процесса производства дихлорэтана приведена на рис. 5.2.

Реакция хлорирования протекает в среде жидкого 1,2-дихлорэтана (при его температуре кипения) в присутствии катализатора хлорида железа (FeCI3).

Хлор и этилен подаются в нижнюю часть хлоратора, заполненного жидким дихлорэтаном-сырцом. Реакция хлорирования этилена ведется при температуре в пределах 84–110) °С. Необходимый для проведения реакции хлорирования этилена катализатор – хлорное железо ($FeCl_3$) – образуется в ходе процесса за счет коррозии материала стенок оборудования в присутствии влаги, которая поступает с исходным хлором. Также в качестве катализатора используется раствор хлорного железа в дихлорэтане.

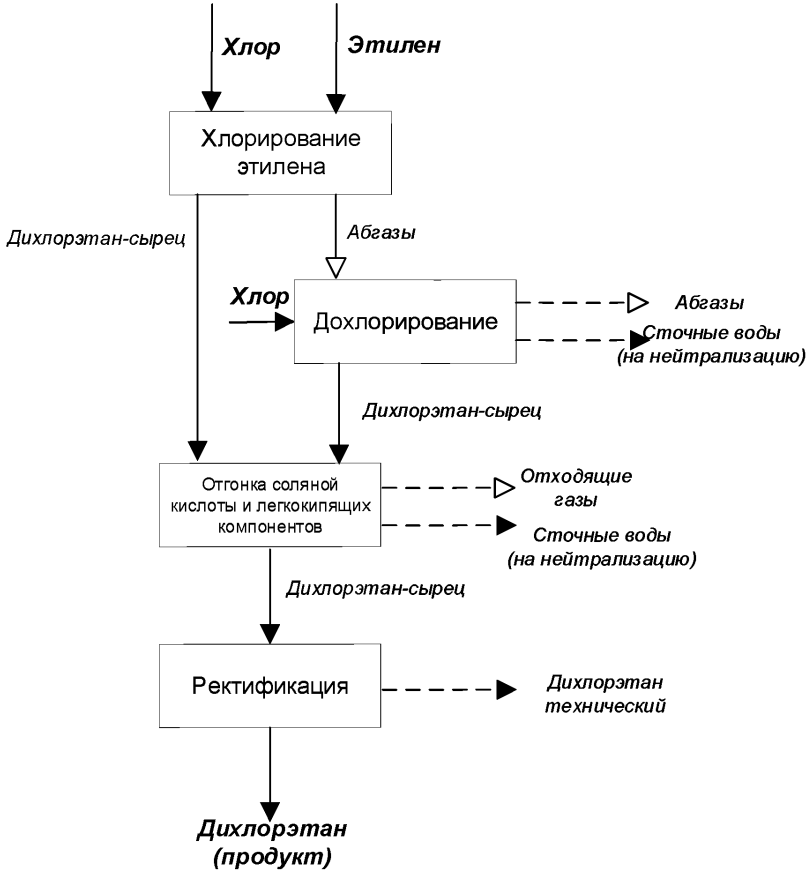


Рисунок 5.2 – Принципиальная схема производства дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена

С целью дальнейшего использования этилена, содержащегося в абгазах после хлораторов и уменьшения сброса его в атмосферу, предусмотрено дохлорирование этилена в дохлораторах. Реакционные газы, содержащие пары дихлорэтана, этилен, хлористый водород, по-сле дохлораторов поступают в холодильники, где происходит охлаждение газов и конденсация дихлорэтана, и далее в фазоразделители. Отходящие газы направля-ются в абсорберы, орошаемые водой для поглощения хлористого водорода и далее подкисленная вода направляется на стадию нейтрализации сточных вод. Дихлорэтан направляется на отгонку хлористого водорода, а затем в ректификационную колонну для получения готового продукта.

Описание технологического процесса приведено в табл. 5.2.

Таблица 5.2 – Описание технологического процесса дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Этилен Хлор	Хлорирование	Дихлорэтан-сырец Абгазы		Реактор	
Абгазы Хлор	Дохлорирование	Дихлорэтан-сырец	Абгазы Сточные воды	Дохлоратор	Абсорбер
Дихлорэтан-сырец	Отгонка хлористого водорода	Дихлорэтан-сырец	Отходящие газы Сточные воды	Колонна	Абсорбер
Дихлорэтан-сырец	Ректификация	Дихлорэтан (продукт) Дихлорэтан технический		Ректификационная колонна	

5.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве дихлорэтана и винилхлорида

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 5.3. Все показатели приведены для совместного производства дихлорэтана и винилхлорида. Все показатели указаны на конечный продукт – винилхлорид мономер.

Таблица 5.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве дихлорэтана и винилхлорида

Наименование	Единицы измерения	Сбалансированный по хлору двухстадийный метод	
		Расход	
		минимальный	максимальный
Этилен	кг/т	460	490
Кислород	кг/т	136	168
Хлор	кг/т	571	625
Теплоэнергия (пар)	Гкал/т	0,76	1,05
Электроэнергия	кВт·ч/т	80	158

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена в присутствии катализатора приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена в присутствии катализатора

Наименование	Единицы измерения	Жидкофазное хлорирование этилена	
		Расход	
		минимальный	максимальный
Этилен	кг/т	–	296
Хлорное железо	кг/т	–	0,005
Хлор	кг/т	–	718
Теплоэнергия (пар)	Гкал/т	–	0,23
Электроэнергия	кВт·ч/т	–	6,0

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве дихлорэтана и винилхлорида, приведена в табл. 5.5–5.7 соответственно. Все показатели приведены для совместного производства дихлорэтана и винилхлорида. Все показатели указаны на конечный продукт – винилхлорид мономер.

Таблица 5.5 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве дихлорэтана и винилхлорида

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т винилхлорида (для совместного производства дихлорэтана и винилхлорида)		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,54	1,68	1,61
Углерода оксид (CO)	0,08	0,29	0,19
Хлористый водород	0,02	0,46	0,24
Дихлорэтан	0,007	17,31	8,69
Винилхлорид (хлористый винил)	0,004	0,86	0,43
Этилен	0,002	18,79	9,4
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица 5.6 – Сбросы при производстве дихлорэтана и винилхлорида

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т винилхлорида (для совместного производства дихлорэтана и винилхлорида)		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Хлорид-анион (хлориды)	Направляются на локальную очистку от взвешенных частиц, гидроокисей и нерастворимых солей. Затем предварительно очищенные стоки направляются на биологические очистные сооружения	6,65	6,99	6,82
1,2-Дихлорэтан		0,08	2,7	1,39

Таблица 5.7 – Отходы производства дихлорэтана и винилхлорида

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т винилхлорида (для совместного производства дихлорэтана и винилхлорида)		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Ионообменная смола отработанная при очистке раствора хлористого водорода при получении соляной кислоты в производстве винилхлорид мономера	4	Замена фильтрующей загрузки ионообменной смолы в процессе пиролиза при получении винилхлорида	Термический	0,02	0,03	0,025
Отходы щелочной очистки отходящих кислых газов сжигания газообразных и жидких хлорорганических соединений при получении соляной кислоты в производстве винилхлорид мономера	3	Замена фильтрующей загрузки ионообменной смолы в процессе пиролиза при получении винилхлорида	Термический	0,55	2,71	1,38

Окончание таблицы 5.7

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т винилхлорида (для совместного производства дихлорэтана и винилхлорида)		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Кубовый остаток ректификации дихлорэтана в производстве винилхлорида мономера	2	На стадии выделения дихлорэтана	Термический	–	28,92	–
Кокс, уловленный при фильтрации тяжелых фракций дихлорэтана, в производстве винилхлорида мономера	3	Зачистка оборудования стадия	Захоронение		0,11	
Твердые отходы фильтрации жидких продуктов закалки газов пиролиза при производстве винилхлорида мономера	3	Зачистка оборудования стадия	Термический Захоронение		0,44	
Осадок физико-химической очистки сточных вод производства винилхлорида	4	Очистка сточных вод	Размещение	0,14	0,5	0,39

Характеристика выбросов и сбросов, образующихся при производстве дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена в присутствии катализатора, приведена в табл. 5.8, 5.9 соответственно.

Таблица 5.8 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена в присутствии катализатора

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т дихлорэтана (жидкофазное хлорирование этилена)		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Хлористый водород	–	0,063	–
Дихлорэтан	–	1,2	–
Этилен	–	18,79	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица 5.9 – Сбросы при производстве дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена в присутствии катализатора

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т дихлорэтана (жидкофазное хлорирование этилена)		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Хлорид-анион (хлориды)	Направляются на локальную очистку от взвешенных частиц, гидроокисей и растворимых солей. Затем предварительно очищенные стоки направляются на биологические очистные сооружения	–	0,02	–
1,2-Дихлорэтан		–	0,08	–

Раздел 6. Производство азотсодержащих органических веществ

В данного разделе будут рассмотрены технологии производства нитрила акриловой кислоты, высших алифатических аминов, меламина и капролактама.

В разделе производство капролактама будут рассмотрены технологии получения циклогексанона – основного сырья для получения капролактама.

6.1. Производство нитрила акриловой кислоты

Нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил, цианистый винил, винилоцианид, проп-2-енонитрил, химическая формула C_3H_3N, структурная формула $CH_2=CH–C\equiv N$) – один из важнейших мономеров для получения акрилового волокна, бутадиен-нитрильных каучуков, алкил- и полиамидов, ABS-пластиков.

Наиболее распространенным способом производства нитрила акриловой кислоты в промышленности является окислительный аммонолиз пропилена.

6.1.1. Описание технологического процессов, используемого в настоящее время при производстве нитрила акриловой кислоты

Основными видами сырья для производства нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом пропилена являются пропилен и сжиженный аммиак. Побочными продуктами окислительного аммонолиза пропилена являются синильная кислота и ацетонитрил.

Технологический процесс окислительного аммонолиза пропилена состоит из следующих основных стадий:

- синтеаз нитрила акриловой кислоты;
- нейтрализации контактных газов кислотой и отмывка газов водой;
- абсорбции нитрилов из контактного газа водой;
- десорбции.

Поточная схема процесса окислительного аммонолиза пропилена приведена на рис. 6.1.1.

Синтез нитрила акриловой кислоты осуществляется в присутствии различных катализаторов, при этом процесс можно осуществить как в стационарном, так и в кипящем слое катализатора.

Во взвешенном слое катализатора синтез нитрила акриловой кислоты из пропилена, аммиака и воздуха осуществляется при температуре более 400 °С, давлении 51–118,8 кПа, линейной скорости реакционных газов в слое катализатора 0,4–0,7 м/с.

Технологический воздух подается в нижнюю часть реактора под распределительную решетку, тепло реакции снимается за счет испарения специально обработанной деминерализованной воды, циркулирующей в змеевиках с образованием насыщенного пара и перегрева насыщенного пара высокого давления до 340–360°С в паровых змеевиках.

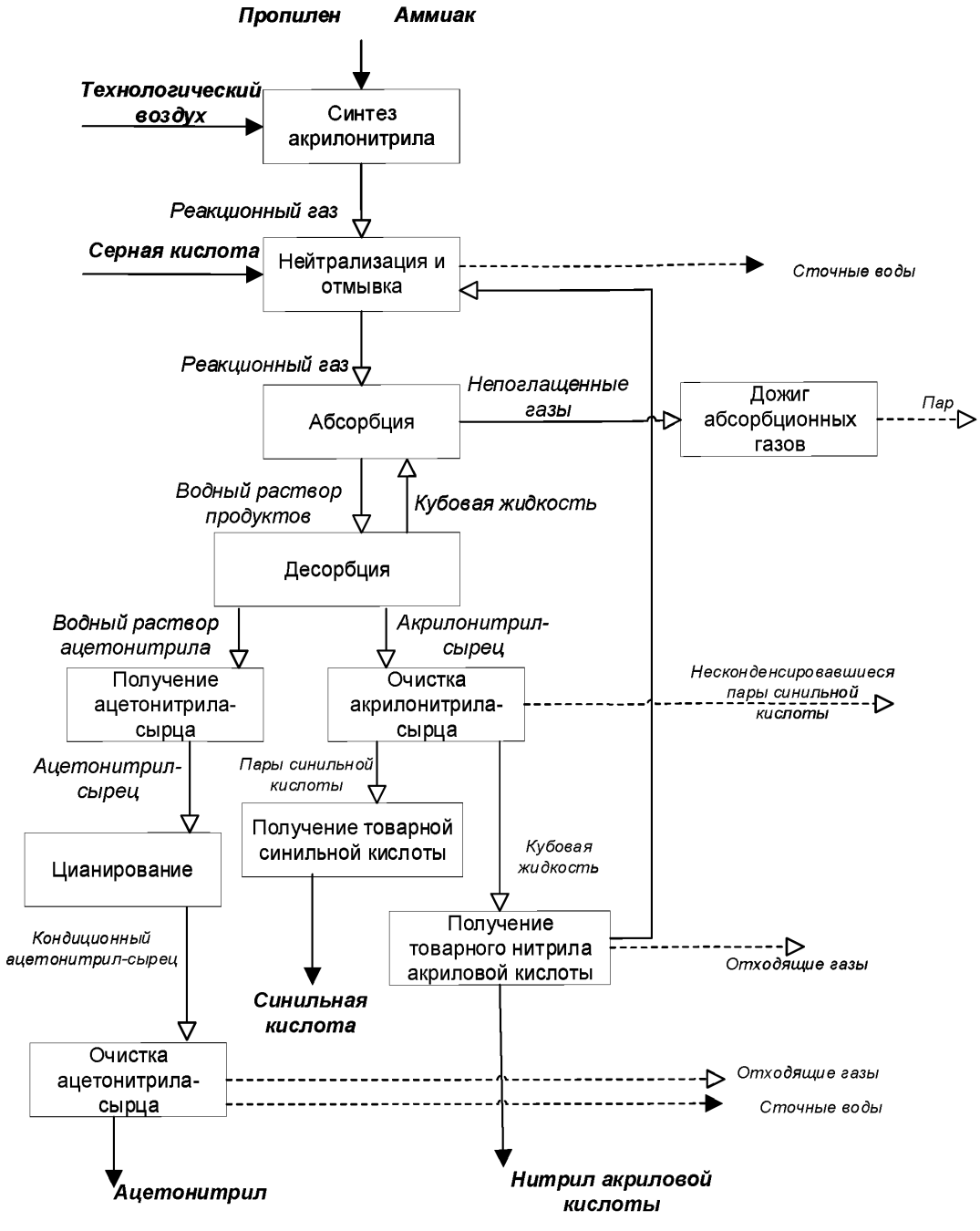


Рисунок 6.1.1 – Принципиальная схема процесса окислительного аммонолиза пропилена

Реакционные газы из блока синтеза поступают в квенч-колонны, где происходят охлаждение реакционных газов, нейтрализация непрореагировавшего аммиака серной кислотой для предотвращения полимеризации и вспенивания в абсорбере. Также в

блоке квенч-колонн происходит вывод из системы тяжелых полимеров и катализатора, унесенного из реакторов потоком реакционных газов.

Унесенный катализатор улавливается в квенч-колоннах и выделяется в сборнике сточных вод. Газы, выходящие из квенч-узла, вводятся в абсорбер. В абсорбере происходит дальнейшее охлаждение реакционных газов до 20–40°С и поглощение водой органических продуктов. Непоглощенные газы направляются в блок дожига абгазов. В качестве абсорбента в абсорбере применяется предварительно захоложенная кубовая жидкость десорбера, поступающая на верхнюю тарелку абсорбера при температуре 25–52°С с расходом 200–320 т/ч. Работа десорбера основана на принципе лучшей растворимости ацетонитрила в воде по сравнению с акрилонитрилом.

В десорбере происходит извлечение ацетонитрила из акрилонитрила с помощью воды – экстрагента, извлечение органики из насыщенного абсорбента, вывод из системы оксазола, акролеина, пропионитрила, ацетона, а также полимеров и тяжелых примесей.

Паровая фаза, содержащая наряду с водой ацетонитрил с массовой долей 10% и синильную кислоту с массовой долей 0,5% при температуре 108–112°С, отбирается с колонны и подается в куб колонны очистки ацетонитрила в качестве питания, где получается ацетонитрил-сырец с массовой долей не менее 63%.

Акрилонитрил-сырец из блока десорбции насосом подается в блок очистки акрилонитрила-сырца, в котором из верхней части колонны отгоняется цианистый водород от акрилонитрила-сырца, а также происходят очистка и концентрирование цианистого водорода, а из нижней части колонны выводится вода.

Пары, выходящие с верха колонны, поступают в блок получения товарной синильной кислоты. Товарная синильная кислота передается потребителю. Несконденсировавшиеся пары синильной кислоты направляются на сжигание в блок термического обезвреживания или блок сжигания оттока газов. В блок сжигания оттока газов выведены также воздушки, продувочные трубопроводы и сбросы от предохранительных клапанов системы колонны отгонки легких фракций. Кубовая жидкость колонны очистки акрилонитрила-сырца с расходом 10–25 т/ч направляется в качестве питания в блок получения товарного акрилонитрила.

Акрилонитрил-продукт отбирается в жидкой фазе с продуктовой колонны. Кондиционный ацетонитрил-сырец из блока получения ацетонитрила-сырца поступает на узел цианирования для очистки от акрилонитрила и синильной кислоты. После узла цианирования ацетонитрил-сырец проходит ректификацию в блоке очистки ацетонитрила и направляется в сборники товарного ацетонитрила.

Описание технологического процесса приведено в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Описание технологического процесса получения нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом пропилена

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пропилен, аммиак, катализатор	Синтез акрилонитрила	Реакционный газ		Реактор синтеза. Центробежный компрессор	
Реакционный газ. Серная кислота	Нейтрализация и отмывка	Реакционный газ	Сточные воды	Квенч-колонна	Блок термического обезвреживая сточных вод
Реакционный газ	Абсорбция	Водный раствор продуктов	Непоглащенные газы	Абсорбер	Блок дожига абгазов
Водный раствор продуктов	Десорбция	Акрилонитрил-сырец. Водный раствор ацетонитрила		Отпарная колонна	
Акрилонитрил-сырец	Очистка акрилонитрила-сырца	Акрилонитрил-сырец. Пары синильной кислоты		Колонна	
Пары синильной кислоты	Получение товарной синильной кислоты	Синильная кислота	Несконденсировавшиеся пары синильной кислоты	Колонна	Блок термического обезвреживания. Блок сжигания оттока газов
Акрилонитрил-сырец	Получение товарного нитрила акриловой кислоты	Нитрил акриловой кислоты	Отходящие газы	Колонна	Скруббер
Водный раствор ацетонитрила	Получение ацетонитрила-сырца	Ацетонитрил-сырец		Колонна	

Окончание таблицы 6.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Ацетонитрил-сырец	Цианирование	Кондиционный ацетонитрил-сырец	Сточные воды. Отходящие газы	Колонна	Отстойник. Автоклав. Скруббер
Кондиционный ацетонитрил-сырец	Очистка акрилонитрила-сырца	Ацетонитрил	Сточные воды. Отходящие газы	Колонна	Блок термического обезвреживания. Скруббер

6.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве нитрила акриловой кислоты

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве нитрила акриловой кислоты методом окислительного аммонолиза пропилена приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2 – Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве нитрила акриловой кислоты методом окислительного аммонолиза пропилена

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Сырье	кг/т	1868	1870
Электроэнергия	кВт·ч/т	304	319
Теплоэнергия	Гкал/т	0,16	0,71
Топливный газ	тыс. $м^{3/т}$	0,40	0,45

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве нитрила акриловой кислоты окислительным аммонолизом, приведена в табл. 6.3, 6.4 и 6.5 соответственно.

Таблица 6.3 – Текущие уровни выбросов при производстве нитрила акриловой кислоты методом окислительного аммонолиза пропилена

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т акриловой кислоты		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	2,67	–
Углерода оскид (CO)	–	28,1	–
Пропилен	–	13,7	–
Водород цианистый	–	0,077	–
Серы диоксид	–	13,86	–
Акрилонитрил	–	0,29	–
Аммиак	0,0007	0,002	–

Таблица 6.4 – Текущие уровни сбросов при производстве нитрила акриловой кислоты методом окислительного аммонолиза пропилена

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т нитрила акриловой кислоты		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Сульфат-ион	Направляются в емкости для сбора сточных вод, а затем на локальную очистку, автоклавную очистку, а затем на биологические очистные сооружения.	–	10,08	–
Нитрил акриловой кислоты		–	1,03	–

Таблица 6.5 – Отходы производства нитрила акриловой кислоты методом окислительного аммонолиза пропилена

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т нитрила акриловой кислоты		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Отходы зачистки емкостей и приямков сбора сточных вод	3	Емкости для сбора сточных вод	Обезвреживание	133	173	–

6.2. Производство аминов

6.2.1. Производство высших алифатических аминов

6.2.1.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

I этап. Подготовка поступающего сырья

1. Разогрев синтетических жирных кислот (СЖК) в цистерне/циркуляция.

2. Перекачка СЖК насосом в емкость.

Жирные синтетические кислоты поступают на узел подготовки сырья в вагон-цистернах и танк-контейнерах. Жирные синтетические кислоты поступают на узел подготовки сырья в вагон-цистернах и танк-контейнерах. Разогрев жирных кислот осуществляется с помощью погружного «змеевика», в который подается пар с давлением не более 0,3 МПа. Затем вакуум-насосом жирные кислоты подаются по системе трубопроводов в промежуточный сборник с помощью вертикального «стояка», опущенного в вагон-цистерну или танк-контейнер. Насосом начинают циркулировать жирные кислоты по циклу: кожухотрубчатый подогреватель, цистерна или танк-контейнер, промежуточный сборник, насос – до полного расплавления. После расплавления жирных кислот в цистерне или танк-контейнере насосом поз. 101 жирные кислоты перекачивают в сборники.

Подготовка поступающего сырья:

1. Перекачка СЖК из емкости в емкость.

2. Перекачка СЖК из емкости в реактор синтеза.

Жирная кислота подается насосом из сборников в емкость, которая снабжена наружным «змеевиком», обогреваемым паром с давлением 10 кгс/см2, для предупреждения застывания жирных кислот.

Температура в емкости поддерживается 60–80°С и контролируется на щите ЦПУ.

Подача жирной кислоты из емкости на синтез осуществляется насосами высокого давления. Расход жирной кислоты – 250–450 л/ч, контролируется ротаметрами, напор – не более 200 кгс/см^2. Для исключения возможности попадания механических загрязнений в насосы поз. 8 жирная кислота проходит через один из очистителей, обогреваемый темперированной водой с температурой не более 130°С. Для предотвращения застывания жирной кислоты в трубопроводах последние снабжены «спутниками», обогреваемыми темперированной водой с температурой не более 130°С, и теплоизолированы.

Подготовка поступающего сырья:

1. Прием жидкого аммиака в сборник.

2. Сжатие и подача жидкого аммиака в реактор синтеза.

Аммиак безводный сжиженный (далее – аммиак жидкий), с объемной долей влаги не более 0,4% периодически по межцеховым коммуникациям принимается в один из

сборников. Из сборников жидкий аммиак поступает на всас насосов. Для предотвращения вскипания аммиака на всасывающей линии установлен холодильник, охлаждаемый оборотной водой с температурой не более 28 °С. Для исключения возможности попадания механических загрязнений в насосы жидкий аммиак проходит через один из очистителей. Подача жидкого аммиака в реактор синтеза осуществляется насосами высокого давления.

II этап. Прием и сжатие азото-водородной фракции (АВФ)

Азотоводородная фракция (АВФ) поступает из отделения аргона ЦПГ с давлением не выше 0,07 МПа на узел редуцирования, где давление понижается до 1,5-5,0 кПа. Контроль давления АВФ до узла редуцирования и давления после узла редуцирования осуществляется по месту и на щите ЦПУ. Линия всаса компрессоров после узла редуцирования оборудована гидрозатвором, являющимся предохранительным клапаном в случае повышения давления в линии после узла редуцирования. С узла редуцирования АВФ поступает на распределительный щит, с которого подается на всас компрессора. Пройдя последовательно все VI ступеней компрессора, АВФ сжимается до конечного давления не более 22,0 МПа. Контроль давления имеется по всем ступеням компрессора. Контроль температуры газа по ступеням и на выходе из компрессора осуществляется на щите в ЦПУ.

После каждой ступени газ проходит через межступенчатый холодильник, охлаждаемый оборотной водой. Температура воды на выходе из холодильников – не более 40 °С. Сжатая АВФ подается в линию нагнетания циркуляционного газа, где смешивается с аммиачно-водородной смесью и через масляный фильтр поступает в узел синтеза аминов.

III этап. Подогрев и циркуляция аммиачно-водородной смеси (АВС)

Нагретая АВС до температуры не более 340 °С поступает в реактор синтеза.

Циркулирующая аммиачно-водородная смесь (АВС) с температурой 60–80 °С и давлением 15–22 МПа поступает в циркуляционный компрессор и сжимается до давления не более 22 Мпа.

АВС после сжатия поступает в масляный фильтр для очистки от масла.

IV этап. Синтез высших алифатических аминов (ВАА)

Жирная кислота насосами подается в подогреватель смеси жирных кислот, подогреваемый паром с давлением не более 0,5 МПа, где подогревается до температуры 100–130 °С и далее поступает в реактор. Аммиачно-водородная смесь и жидкий аммиак подаются в рекуператор по двум самостоятельным вводам, где смешиваются, нагреваются за счет тепла реакционной смеси и поступают в печь подогрева. Часть жидкого аммиака может подаваться по байпасной линии, минуя рекуператор, непосредственно в печь. В печи подогрева продукта происходят полное испарение аммиака и нагрев аммиачно-водородной смеси до температуры 300–340°С. Из печи подогрева продукта аммиачно-водородная смесь поступает в реактор синтеза с температурой 300–340°С и давлением 15,0–22,0 МПа. В реакторе на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 300–340°С и давлении 15,0–22,0 МПа смесь жирных кислот вступает в реакцию синтеза с аммиаком и водородом с образованием технической смеси аминов.

Свежезагруженный в реактор катализатор перед пуском в работу подвергается обработке АВС при температуре 340–350°С в течение 8–24 часов.

Продукты реакции, представляющие собой парогазожидкостную смесь, из реактора поступают в трубное пространство рекуператора, где охлаждаются жидким аммиаком и циркулирующей по межтрубному пространству аммиачно-водородной смесью до температуры 135–170°С.

Парогазожидкостная смесь (газовая аммиачно-водородная фаза и жидкие технические амины) после рекуператора поступает в сепаратор, где отделяется от газовой аммиачно-водородной фазы. Сепаратор снабжен наружным обогревом (змеевиком) для предупреждения застывания аминов. Обогрев производится паром не более 0,5 Мпа. Жидкая фаза – техническая смесь аминов – после сепаратора проходит очиститель, где очищается от механических примесей (катализатор). Очиститель имеет наружный обогрев в виде змеевика, куда подается пар давлением не более 0,5 МПа. Отфильтрованная реакционная смесь (жидкие технические амины) после очистителя через узел дросселирования, где ее давление снижается до 2,7–3,5 МПа, направляется в сепаратор узла отдувки водорода.

АВС из сепаратора поступает в конденсатор, где охлаждается до температуры 60–80 °С.

В конденсаторе происходит конденсация аммиака и остатков технической смеси аминов. Парогазожидкостная смесь (жидкий аммиак и газовая фаза: водород, азот, пары аммиака) из конденсатора поступает в сепаратор с температурой 60–80°С и давлением 15,0–22,0 МПа. В сепараторе происходит разделение жидкой фазы (сконденсировавшегося аммиака) от газовой (водорода, азота и паров аммиака). Сепаратор снабжен наружным обогревом. Обогрев сепаратора производится паром давлением не более 0,5 МПа. Жидкая фаза, выходя из сепаратора, проходит очиститель и затем через узел дросселирования, где ее давление снижается до 2,7–3,5 МПа, направляется в промывную колонну узла отдувки водорода.

Аммиачно-водородная смесь (газ) из сепаратора с температурой 60–80°С и давлением 15,0–22,0 МПа направляется на всас циркуляционного компрессора.

V этап. Ректификация и абсорбция аммиака

Выделение (очистка) аммиака из его смеси с водой и аминами производится на ректификационной колонне. Жидкий аммиак из сепаратора узла отдувки водорода непрерывно подается в ректификационную колонну. В ректификационную колонну также непрерывно подается аммиачная вода с объемной долей аммиака не более 25% из сборника дозировочным насосом. Пары аммиака из верхней части колонны с температурой не более 60°С поступают в кожухотрубный холодильник, охлаждаемый оборотной водой. Температура несконденсировавшихся паров на выходе из холодильника должна быть в пределах 40–50°С. Из холодильника сконденсировавшийся аммиак стекает в сборник. Из сборника сконденсированный аммиак насосом частично возвращается в виде флегмы в колонну, а остальное количество подается в узел синтеза в сборник. Кубовая жидкость, состоящая из воды, аминов и аммиака, непрерывно отводится из

колонны на расслаивание через кожухотрубный холодильник, где охлаждается до температуры 60–80°С. Техническая смесь (ТСА) с содержанием аминов и воды из холодильника непрерывно отводится в один из сборников на ректификацию высших аминов.

В абсорбер поступают аммиачно-водородные сдувки из узла синтеза высших аминов, системы ректификации аммиака, узла отдувки водорода. Из абсорбера циркуляционный раствор (аммиачная вода) с массовой долей аммиака 15–25% подается на всас насоса.

Охлаждение циркуляционного раствора до температуры 35°С производится в кожухотрубчатом холодильнике, который охлаждается оборотной водой с температурой не более 28°С.

Из сборника водный раствор аммиака с объемной концентрацией аммиака от 15 до 25% через очистители патронные дозировочным насосом непрерывно подается в ректификационную. Очищенные в абсорбере газы (водород с примесями аммиака) направляется на сжигание в печь (или выбрасываются в атмосферу).

На установке подогрева высокотемпературного органического теплоносителя для производства высших алифатических аминов установлен котел для выработки паров дифенильной смеси с температурой не более 370°С и давлением не более 0,61 МПа. Дифенильная смесь (далее-ДФС), представляющая эвтектическую смесь с массовыми долями дифенила 26,5% и дифенилоксида 73,5%, приготавливается в заглубленной емкости. Из расходных емкостей ДФС насосом перекачивается в котел. Конденсат дифенильной смеси возвращается в котел самотеком.

Техническая смесь высших аминов из холодильника непрерывно отводится в один из сборников. Кубовая жидкость из ректификационной колонны через холодильник поступает в расслаиватели, где происходит разделение смеси на два слоя. Расслаивание происходит при температуре 60–105°С. Нижние слои из расслаивателей непрерывно стекают по общему трубопроводу в сборник, откуда самотеком поступают в заглубленную емкость. Верхние слои (органические) из расслаивателей через смотровые фонари непрерывно стекают в один из сборников. Техническая смесь аминов из сборника плунжерным дозировочным насосом с объемным расходом 0,35–1,5 м^3/ч через подогреватель непрерывно подается в ректификационную колонну.

В подогревателе техническая смесь аминов нагревается парами высокоорганического теплоносителя до температуры 160–260°С. Техническая смесь подается в колонну ректификации аминов на распределительные тарелки. Отходящие из ректификационной колонны пары высших аминов конденсируются в вертикальном трубчатом конденсаторе, охлаждаемым паровым конденсатом. Конденсация паров воды, отходящих из межтрубного пространства конденсатора, осуществляется в конденсаторе. Пары воды, сконденсировавшиеся в конденсаторе, самотеком стекают обратно в межтрубное пространство конденсатора. Сконденсировавшиеся в конденсаторе пары высших аминов делятся на два потока: один – флегма, второй – дистиллат. Флегма самотеком через смотровой фонарь направляется на верхнюю тарелку колонны, а дистиллят через холодильник поступает в один из сборников.

Кубовая жидкость, содержащая в своем составе первичные, вторичные амины, углеводороды, насосом через холодильник подается в один из двух сборников. В холодильнике кубовая жидкость охлаждается до температуры 65–90°С.

Принципиальная схема производства высших алифатических аминов приведена на рис. 6.2.1.

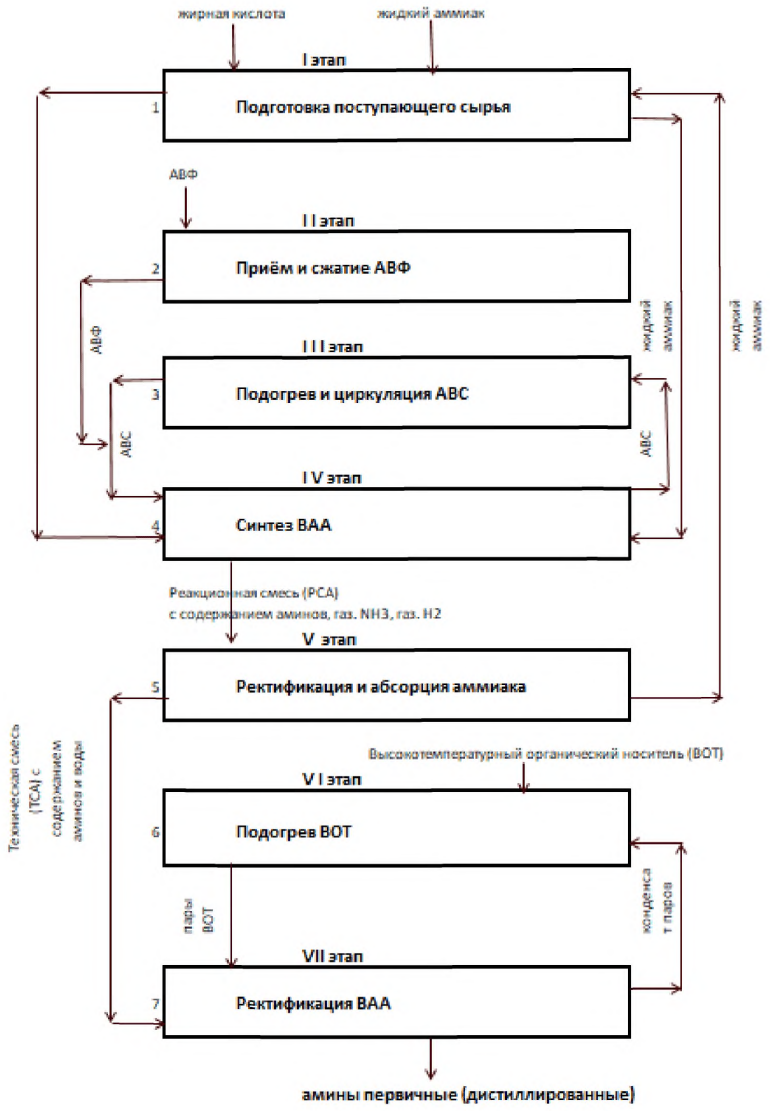


Рисунок 6.2.1 – Принципиальная схема производства высших алифатических аминов

6.2.1.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду

Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве первичных аминов приведены в табл. 6.2.1.

Таблица 6.2.1 – Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве первичных аминов

Показатель	Значение
Нормы расхода сырья и вспомогательных материалов	
Жирная кислота, т/т	1,23
Азотоводородная фракция, тыс.м^3/т	0,65
Аммиак, т/т	0,25
Нормы расхода энергетических ресурсов	
Электроэнергия, кВт*ч/т	1200
Вода оборотная тм^3/т	2,08
Пар, Гкал/т	24

Эмиссии в окружающую среду приведены в табл. 6.2.2.

Таблица 6.2.2 – Текущие уровни эмиссий при производстве первичных аминов

Показатель	Значение
Загрязняющие вещества в выбросах, г/т	
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	2262
Аммиак	156
CO	1124
Загрязняющие вещества в сбросах, г/т	
Аммоний-ион	82,23
Нефтепродукты	5,57

6.2.2. Производство меламина

Меламин (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин, химическая формула $C_3H_6N_6$) – продукт, на основе которого получают различные виды химической продукции, находящие широкое применение в различных отраслях промышленности. Основное направление потребления меламина – получение меламиноформальдегидных смол.

Основным способом получения меламина в промышленности является получение меламина из карбамида.

В настоящее время существует два варианта данного процесса: при низком давлении в присутствии катализатора и при высоком давлении в отсутствии катализатора.

6.2.2.1. Описание технологического процесса производства меламина при низком давлении в присутствии катализатора

Основными видами сырья для производства меламина из карбамида являются плав карбамида и технический жидкий аммиак.

Технологический процесс производства меламина под низким давлением с использованием псевдоожиженного слоя катализатора состоит из следующих основных стадий:

- концентрирования раствора карбамида;
- мокрой очистки газа;
- синтеза и фильтрации;
- кристаллизации и выделения продукта сепарацией.

Поточная схема процесса производства меламина при низком давлении в присутствии катализатора приведена на рис. 6.2.2.

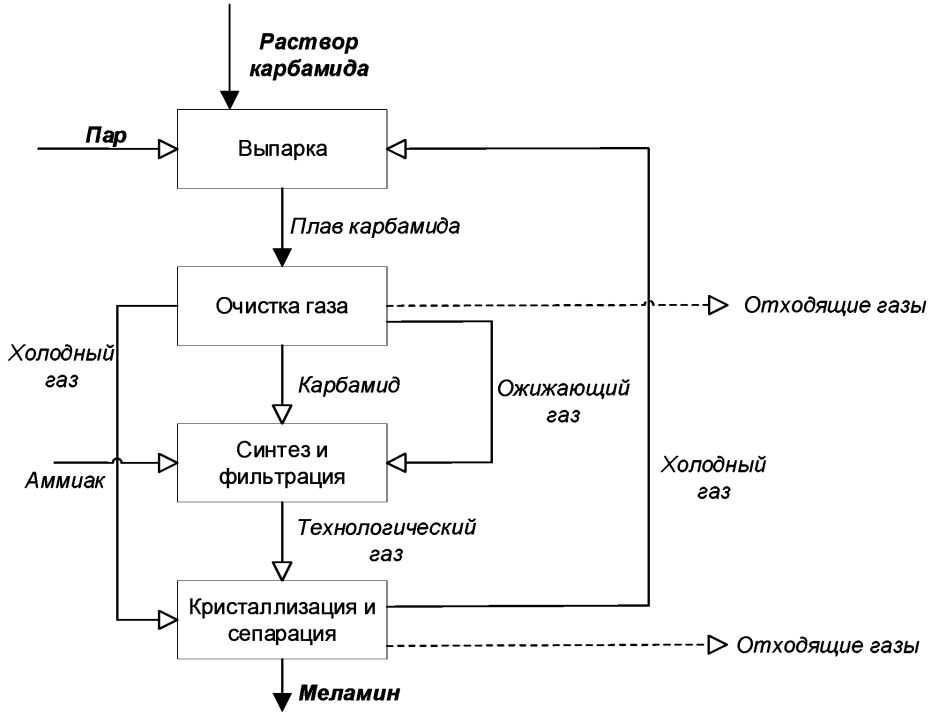


Рисунок 6.2.2 – Принципиальная технологическая схема процесса производства меламина

Раствор карбамида с установки по производству карбамида упаривается в две стадии: в испарителе 1-й ступени выпаривания доводится до массовой доли карбамида не менее 93% (при температуре не менее 121 °С и давлении не более 45 кПа), испарителе 2-й ступени доводится до массовой доли карбамида 99,5% (при температуре не менее 136°С и давлении не более 5 кПа). После этого парожидкостная смесь поступает в сепаратор для отделения газовой фазы от жидкой. Соковый пар из сепаратора конденсируется, и конденсат возвращается в производство карбамида. Пары и инерты дожимаются эжектором и транспортируются в концевой конденсатор, из которого отводятся в скруббер сбрасываемого газа, промываются и выбрасываются в атмосферу. Плав подается в скруббер карбамида на установку меламина.

Технологический газ из циклона меламина охлаждается в скруббере циркуляционным плавом карбамида. Промытые газы отделяются от расплавленного карбамида в сепараторах, установленных на нижней секции карбамидного скруббера. Жидкий карбамид возвращается обратно в цикл. Очищенный газ из скруббера направляется в циклон технологического газа, после которого разделяется по трем направлениям. Большая часть его используется в качестве охлаждающего газа в кристаллизаторе, другая часть – для создания кипящего слоя в реакторе, остальное передается в систему очистки отходящих газов.

Смесь газов, выходящая из реактора, охлаждается в газовом охладителе реактора до температуры, при которой происходит кристаллизация только побочных продуктов – мелема и мелама, которые осаждаются и удаляются из потока вместе с уносимыми частицами катализатора на фильтре обратной продувки. Отделенная пыль транспортируется азотом в бункер для катализатора.

Поток технологического газа из фильтра обратной продувки, содержащий меламин, направляется в кристаллизатор, где смешивается с циркулирующим технологическим газом, выходящим из карбамидного скруббера. Твердые частицы меламина выделяются из газового потока в следующем за кристаллизатором циклоне, откуда меламин попадает в систему транспортировки меламина. Газовая фаза из циклона возвращается в скруббер карбамида.

Описание технологического процесса получения меламина приведено в табл. 6.2.3.

Таблица 6.2.3 – Описание технологического процесса получения меламина

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Пар. Раствор карбамида. Холодный газ	Выпарка	Плав карбамида		Испаритель	
Плав карбамида	Очистка газа	Карбамид. Ожижающий газ Холодный газ	Отходящие газы	Скруббер	
Карбамид. аммиак	Синтез и фильтрация	Технологический газ		Реактор	
Технологический газ. Холодный газ	Кристаллизация и сепарация	Меламин. Холодный газ	Отходящие газы	Кристаллизатор. Циклон	

6.2.2.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве меламина

Нормы расхода сырья и энергоресурсов приведены в табл. 6.2.4

Таблица 6.2.4 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве меламина при низком давлении в присутствии катализатора

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Технический жидкий аммиак	кг/т	230	260
Плав карбамида	кг/т	–	3250
Электроэнергия	кВт·ч/т	890	955
Пар	Гкал/т	2,36	2,38
Природный газ	тыс. $м^{3}/т$	–	0,37

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве меламина при низком давлении в присутствии катализатора, приведена в табл. 6.2.5–6.2.7 соответственно.

Таблица 6.2.5 – Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу при производстве меламина при низком давлении в присутствии катализатора

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т меламина		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	3,19	–
Аммиак	–	0,63	–
Углерода оксид (CO)	–	0,27	–
Меламин	–	0,08	–

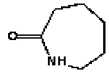
Таблица 6.2.6 – Сбросы при производстве меламина при низком давлении в присутствии катализатора

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т меламина		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Меламин	По системе химически загрязненной канализации отводятся на сооружения биохимической очистки методом нитри-денитрификации	–	0,2	–

Таблица 6.2.7 – Отходы производства меламина при низком давлении в присутствии катализатора

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т меламина		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор алюмосиликатный	4	Реактор получения меламина	Использование или размещение на полигоне промышленных отходов	–	14,3	–

6.3. Производство капролактама

Капролактам (лактам ε-аминокапроновой кислоты, азепан-2-он, химическая формула $C_6H_{11}NO$, структурная формула ) выпускается промышленностью в кристаллическом и жидком виде.

Капролактам применяют в качестве сырья при получении полиамида-6, который, в свою очередь, поступает на производство волокон и нитей, полиамидных пленок и конструкционных пластмасс.

Сырьем производства капролактама являются ароматические углеводороды. В промышленности применяют различные технологические схемы получения капролактама: окислительную (бензольную), фенольную, толуольную, фотохимическую схемы.

В России капролактам производят на трех предприятиях: ПАО «КуйбышевАзот», КАО «Азот», ОАО «Щекиноазот».

6.3.1. Описание технологических процессов, используемых в настоящее время

На российских предприятиях капролактам получают по бензольной или фенольной схеме.

Технологический процесс производства капролактама состоит из следующих основных стадий:

- гидрирования бензола до циклогексана;
- гидрирования фенола до циклокексанола (для фенольного метода);
- окисления циклогексана;
- разделения продуктов окисления циклогексана;
- дегидрирования циклогексанола;
- производства гидроксиламинсульфата;
- оксимирования циклогексанона;
- перегруппировки циклогексаноноксима;
- нейтрализация;
- экстракция капролактама из лактамного масла;
- ионообменной очистки водного раствора капролактама;
- выпаривания;
- дистилляции;
- кристаллизации (при получении кристаллического капролактама).

Поточная схема производства капролактама приведена на рис. 6.3.1.

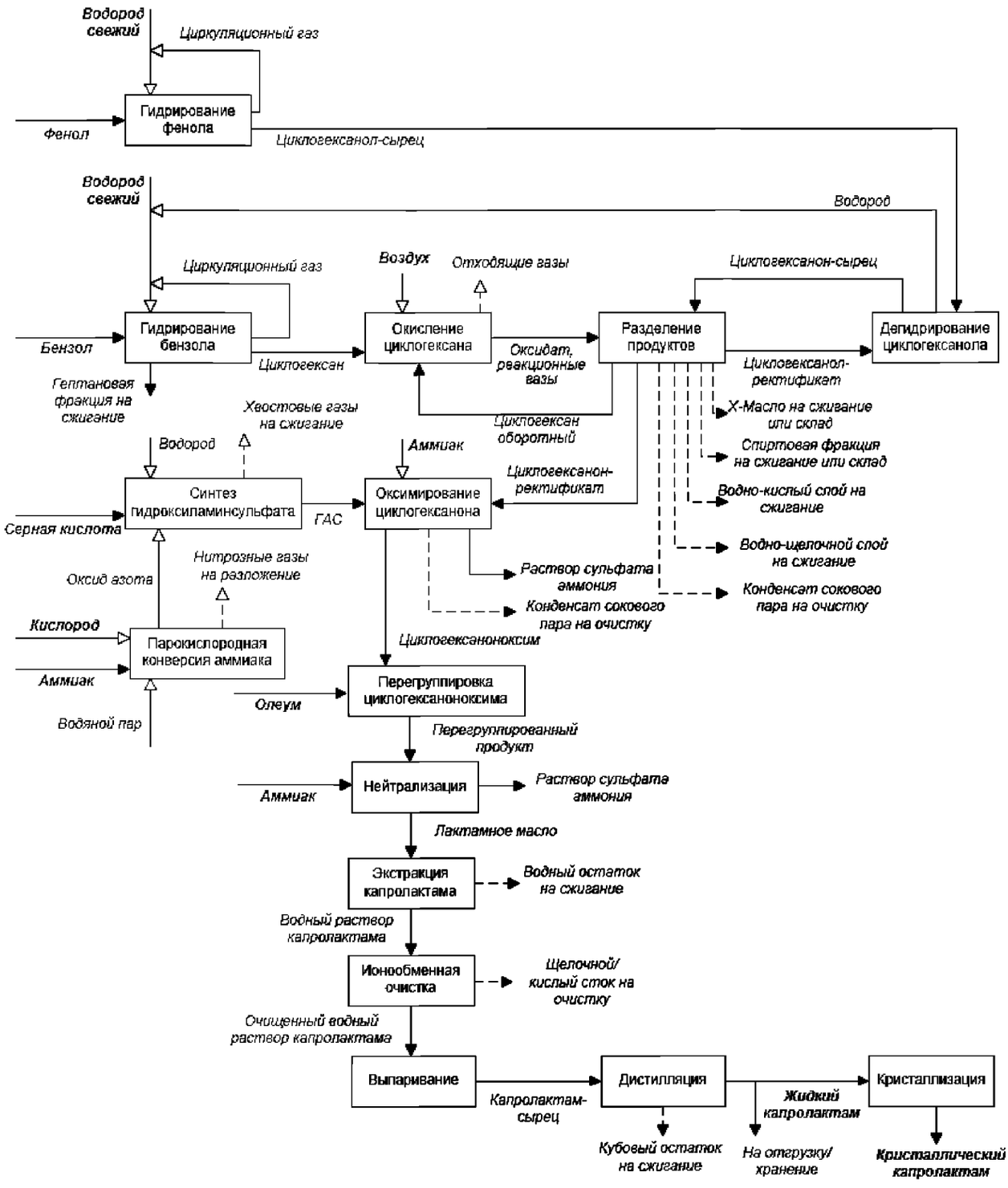


Рисунок 6.3.1 – Поточная схема производства капролактама

На стадии получения циклогексана проводят гидрирование бензола в паровой фазе в присутствии никелевого или никель-хромового катализатора при температуре 100–250°С и давлении 1,8–2,0 МПа. Продуктовую смесь охлаждают, разделяют на циркуляционный газ, жидкий циклогексан, который направляют на очистку, и гептановую фракцию, которую направляют на сжигание. При наличии фенольной схемы гидрирование фенола до циклогексанола проводят на никель-хромовом катализаторе при температуре 170–230°С и давлении 0,8 МПа. На стадии окисления циклогексана подготовленный циклогексан подают в реактор окисления, в котором протекает реакция окисления

циклогексана кислородом воздуха с образованием смеси циклогексанола и циклогексанона, являющихся основными полупродуктами в синтезе капролактама. Продуктовую смесь направляют на стадию разделения, где выделяют циклогексанол-ректификат, циклогексанон-ректификат и непрореагировавший циклогексан; реакционные газы направляют на установку газоочистки или в выхлопную трубу; водно-кислый слой, водно-щелочной слой направляют на сжигание; Х-масло и спиртовую фракцию направляют на сжигание или на склад. Циклогегсанол-ректификат направляют на стадию каталитического дегидрирования. Дегидрирование циклогексанола-ректификата до циклогексанона-сырца проводят в трубчатом реакторе при температуре 240–380°С. Температурные условия выбираются с учетом состава катализатора. На стадии получения гидроксиламинсульфата, являющегося оксимирующим агентом, проводят парокислородную конверсию аммиака с получением чистого оксида азота, очистку серной кислоты и синтез гидроксиламинсульфата путем каталитического восстановления оксида азота (II) водородом в разбавленной серной кислоте в присутствии платинового катализатора при температуре 40–45°С. Нитрозные газы конверсии аммиака направляют на разложение, хвостовые газы синтеза гидроксиламинсульфата направляют на сжигание, азотнокислый конденсат направляют на очистку или на производство азотной кислоты.

Стадию оксимирования циклогексанона гидроксиламинсульфатом с получением циклогексаноноксима осуществляют при температуре 45–85°С и атмосферном давлении в присутствии аммиака. Перегруппировку циклогексаноноксима в капролактам проводят при температуре 90–125°С в среде олеума с последующей нейтрализацией аммиаком и получением лактамного масла. На стадии экстракции из лактамного масла извлекают капролактам (водный раствор) и направляют на очистку, выпаривание и дистилляцию. Полученный жидкий капролактам направляют на отгрузку или на стадию кристаллизации.

Описание технологического процесса приведено в табл. 6.3.1.

Таблица 6.3.1 – Описание технологического процесса производства капролактама

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Бензол. Водород свежий. Водород со стадии дегидрирования циклогексанола. Циркуляционный газ	Гидрирование бензола	Циклогексан. Циркуляционный газ. Гептановая фракция	Отходящие газы	Трубчатый реактор, ректификационная колонна	
Фенол. Водород свежий. Циркуляционный газ	Гидрирование фенола	Циклогексанол-сырец	Отходящие газы	Трубчатый реактор, ректификационная колонна	
Циклогексан со стадии гидрирования бензола. Циклогексан оборотный. Воздух	Окисление циклогексана	Оксидат. Реакционные газы	Отходящие газы	Реакторное, колонное оборудование	Очистные установки
Оксидат. Реакционные газы. Циклогексанон-сырец со стадии дегидрирования циклогексанола	Разделение продуктов окисления циклогексана	Циклогексанон-ректификат. Циклогексанол-ректификат. Циклогексан оборотный. Спиртовая фракция на сжигание или склад. Х-масло на сжигание или склад. Реакционные газы на установку газоочистки или в выхлопную трубу. Водно-кислый слой на сжигание. Водно-щелочной слой на сжигание. Конденсат сокового пара на очистку	Сточные воды	Колонное оборудование	

Продолжение таблицы 6.3.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Циклогексанол-ректификат	Дегидрирование циклогексанола	Циклогексанон-сырец на стадию разделения продуктов. Водород на стадию гидрирования бензола	Отходящие газы	Реактор дегидрирования	
Аммиак. Кислород. Водяной пар	Парокислородная конверсия аммиака	Оксид азота. Нитрозные газы на разложение	Отходящие газы	Реактор конверсии аммиака. Испаритель аммиака	Скруббер. Абсорбер
Оксид азота. Водород. Серная кислота	Синтез гидроксиламинсульфата	Гидроксиламинсульфат. Хвостовые газы (абгазы) на сжигание. Конденсат сокового пара на очистку. Азотнокислый конденсат на очистку или на производство азотной кислоты	Отходящие газы Сточные воды	Реактор синтеза ГАС	Скруббер. Абсорбер
Циклогексанон. Гидроксиламинсульфат	Оксимирование циклогексанона	Циклогексаноноксим. Раствор сульфата аммония. Конденсат сокового пара на очистку	Отходящие газы	Реактор оксимирования	Скруббер
Циклогексаноноксим. Олеум	Перегруппировка циклогегсаноноксима	Перегруппированный продукт	Отходящие газы	Реактор перегруппировки	Скрубберная установка
Перегруппированный продукт. Аммиак	Нейтрализация	Лактамное масло. Водный раствор сульфата аммония	Отходящие газы Сточные воды	Реактор нейтрализации	Скрубберная установка

Окончание таблицы 6.3.1

Входной поток	Стадия технологического процесса	Выходной поток		Основное технологическое оборудование	Природоохранное оборудование
		Продукты и полупродукты	Эмиссии		
1	2	3.1	3.2	4	5
Лактамное масло	Экстракция капролактама	Водный раствор капролактама. Водный остаток на сжигание	Отходящие газы Сточные воды	Экстрактор вибрационный, колонное оборудование	
Водный раствор капролактама	Ионообменная очистка	Очищенный водный раствор капролактама. Щелочной/кислый сток на очистку	Отходящие газы Сточные во-ды	Ионообменник	
Очищенный водный раствор капролактама	Выпаривание водного раствора капролактама	Капролактам-сырец	Отходящие газы	Выпарной аппарат	
Капролактам-сырец	Дистилляция	Жидкий капролактам на отгрузку (хранение) или кристаллизацию. Кубовый остаток на сжигание	Отходящие газы	Испаритель	
Жидкий капролактам	Кристаллизация	Кристаллический капролактам	Отходящие газы	Кристаллизатор	Скоростной промыватель. Пылеуловитель

6.3.2. Текущие уровни потребления ресурсов и эмиссии в окружающую среду при производстве капролактама

Расходные нормы сырья и энергоресурсов при производстве капролактама приведены в табл. 6.3.2.

Таблица 6.3.2 – Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве капролактама

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Бензол	кг/т	888	1032
Фенол	кг/т		926*
Водород	тыс. $м^3$/т	1,31	1,45
Щелочь (натрий едкий)	кг/т	79	150
Сульфат хрома	кг/т		0,08
Сульфат кобальта	кг/т	0,05	0,08
Аммиак	кг/т	900	995
Серная кислота/Олеум	кг/т	1320	1944
Трихлорэтилен	кг/т	4	9
Кислород	тыс. $м^3$/т	0,42	0,63
Графит искусственный	кг/т	0,022	0,35
Азот чистый	тыс. $м^3$/т	0,12	0,69
Вода химочищенная	кг/т	6150**	9550**
Конденсат паровой	кг/т	1320	4300
Природный газ	тыс. $м^3$/т	0,26**	0,43**
Теплоэнергия	Гкал/т	7,80	14,24
Электроэнергия	кВт·ч/т	1020**	2290**
*) в случае фенольной схемы **) с сжиганием отходов			

Характеристика выбросов, сбросов, отходов, образующихся при производстве капролактама, приведена в табл. 6.3.3, 6.3.4 и 6.3.5 соответственно.

При окислении циклогексана воздухом в атмосферный воздух выбрасываются отходящие газы, содержащие непрореагировавший циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, эфиры адипиновой кислоты, дикарбоновые кислоты, монооксид углерода и другие вещества. Для очистки отходящих газов и рекуперации ценных химических продуктов в технологические схемы включены очистные установки.

Водный раствор адипата натрия образуется при омылении и нейтрализации органического слоя продуктов реакции окисления циклогексана воздухом. Раствор адипата натрия после упаривания направляется на установку высокотемпературного окисления при температуре 950–1100°С.

Продуктами окисления упаренного раствора адипата натрия являются сода кальцинированная (побочный продукт) и двуокись углерода. В отходящих газах содержится пыль кальцинированной соды.

При производстве капролактама образующиеся сточные воды, содержащие продукты окисления циклогексана, кубовые остатки ректификации и другое, подвергаются очистке с применением таких методов, как термические методы обезвреживания, которые обеспечивают полное разложение органических соединений.

Таблица 6.3.3 – Текущие уровни выбросов при производстве капролактама

Наименование загрязняющего вещества	Масса выбросов загрязняющих веществ кг/т капролактама		
	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	4,75	–
Углерода оксид	–	17,47	–
Аммиак		1,35	
Карбонат натрия		0,20	
Серы диоксид		0,33	
Бензол		1,89	
Фенол		0,23	
Трихлорэтилен		1,24	
Циклогексан		2,37	
Циклогексанол		0,32	
Циклогексанон		0,83	
Эпсилон-капролактам (гексагидро-2Н-азепин-2-он)		0,11	
Спирт изопропиловый		0,11	
Спирт н-бутиловый		0,13	

Таблица 6.3.4 – Текущие уровни сбросов при производстве капролактама

Наименование загрязняющего вещества	Направление сбросов	Показатели сбросов загрязняющих веществ, кг/т капролактама		
		Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Аммоний-ион	Биологическая очистка сточных вод, или очистка на установке нитриденитрификации с дальнейшей передачей стоков на сторонние биологические очистные сооружения	–	0,88	–
Нитрит-анион		–	1,27	–
Нитрат-анион		–	19,4	–
Циклогексанол		–	1,47	–
Капролактам		–	0,001	–
Сульфат-анион		–	33,06	–
Циклогексанон		–	0,02	–
БПК полн		–	4,95	–
Железо		–	0,08	–
Кальций		–	37,96	–
Магний		–	11,28	–
Нефтепродукты		–	0,04	–
Взвешенные вещества		–	7,89	–

Таблица 6.3.5 – Отходы производства капролактама

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т капролактама		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе оксида алюминия содержащий палладий отработанный	3	Каталитический процесс, сопровождающийся снижением или потерей каталитической активности	Утилизация (регенерация)	–	0,019	–
Катализатор на основе оксида никеля отработанный	3	Гидрирование бензола в циклогексан	Утилизация (регенерация)	–	0,096	–
Катализатор цинк-кальциевый отработанный	3	Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон	Утилизация (регенерация)	–	0,16	–
Катализатор цинк-медный отработанный	3	Гидрирование бензола в циклогексан	Утилизация (регенерация)	–	0,12	–
Катализатор на основе оксидов кремния и алюминия отработанный	4	Каталитический процесс, сопровождающийся снижением или потерей каталитической активности	Утилизация (регенерация)	–	0,067	–
Ионнообменные смолы отработанные	4	Извлечение капролактама из лактамного масла методом экстракции и очистка ионообменными смолами	Утилизация (регенерация)	–	0,094	–
Смола растворов адипатов натрия	4		Накопление, передача другим организациям для размещения (захоронения)	0,34	0,45	0,40

Продолжение таблицы 6.3.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т капролактама		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Смола окисления циклогексана	4	Из емкостей	Накопление, передача другим организациям для размещения (захоронения)	–	0,12	–
Продукты осмола производства капролактама	3	При чистке ёмкостей стадий оксимирования циклогексанона, перегруппировки циклогексаноноксима, дистилляции капролактама	Накопление, передача другим организациям для размещения (захоронения)	–	0,88	–
Катализаторы, содержащие драгоценные металлы, отработанные (АОК 78-21, АПК-2 или другие аналогичные)	3	Получение циклогексанона	Накопление, передача на утилизацию (вторичное использование)	–	0,0084	–
Катализатор на основе оксида алюминия с содержанием платины до 0,3%, рения до 0,3% отработанный (НП-1 или другой аналогичный)	4	Каталитический процесс гидрирования бензола	Накопление, передача на утилизацию (вторичное использование)	–	0,037	–

Продолжение таблицы 6.3.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т капролактама		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор на основе алюмината кальция/оксида алюминия с содержанием никеля не более 35% отработанный (ТО-2 или другой аналогичный)	3	Установка очистки водорода	Накопление, передача на утилизацию (вторичное использование)	–	0,022	–
Катализатор на основе оксида никеля отработанный (Е-235 TR или другой аналогичный)	3	Каталитический процесс гидрирования бензола	Накопление, передача на утилизацию (вторичное использование)	–	0,13	–
Катализатор никель-хромовый отработанный	2	Каталитический процесс гидрирования бензола	Накопление, передача на утилизацию (вторичное использование)	–	0,17	–
Катализатор с преимущественным содержанием цинка и его соединений отработанный (ГИАП-10 (НИАП 02-02) или другой аналогичный)	3	Установка очистки водорода	Накопление, передача на утилизацию (вторичное использование)	–	0,31	–
Катализатор на основе оксида алюминия кобальтмолибденовый отработанный (АКМ или другой аналогичный)	3	Установка очистки водорода	Накопление, передача на утилизацию (вторичное использование)	–	0,012	–

Окончание таблицы 6.3.5

Наименование	Класс опасности	Источник образования	Способ утилизации, обезвреживания, размещения	Масса образующихся отходов производства, кг/т капролактама		
				Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее значение
Катализатор с преимущественным содержанием меди и ее соединений отработанный (Н-3-11, К-СО или другие аналогичные)	3	Каталитические процессы сероочистки природного газа в производстве аммиака и сероочистки водорода на стадии получения гидроксиламинсульфата прямым синтезом	Накопление, передача на утилизацию (вторичное использование)	–	0,26	–
Ионообменные смолы (анионит АВ-17-8, катионит КУ-2-8) отработанные при очистке капролактама	4	Ионообменная очистка капролактама, фильтры	Накопление, передача другим организациям для размещения (захоронения)	–	0,40	–
Силикагель, отработанный при осушке воздуха и газов	5	Осушка воздуха и газов силикагелем	Накопление, передача на утилизацию (обезвреживание)	–	0,12	–
Уголь активированный отработанный, загрязненный нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15%)	4	Очистка воздуха, газов, воды, растворов от загрязнений, в том числе от нефтепродуктов	Накопление, передача другим организациям для утилизации (обезвреживание)	–	0,16	–
Керамические изделия прочие, утратившие потребительские свойства незагрязненные (кольца Рашига	5	Гидрирование бензола	Накопление Передача другим организациям для размещения (захоронения)	–	0,018	–

Раздел 7. Определение наилучших доступных технологий

Определение технических способов, методов, оборудования в качестве НДТ проведено с учетом Методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии (утверждены приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 23 августа 2019 года № 3134).

Основные технологические процессы и оборудование описаны в разделах 2–6.

При определении оборудования, технических способов, методов в качестве НДТ рассматривали их соответствие следующим критериям:

– снижение уровня негативного воздействия на окружающую среду (определенный по значениям таких факторов, как выбросы, сбросы загрязняющих веществ, в расчете на единицу производимой продукции);

– применение ресурсо- и энергосберегающих методов и достижение высоких показателей ресурсоэффективности (прежде всего энергоэффективности) производства, определенных по потреблению энергии в расчете на единицу произведенной продукции;

– промышленное внедрение оборудования, технических способов, методов на двух и более предприятиях;

– период внедрения (возможность последовательного улучшения показателей ресурсоэффективности и экологической результативности путем внедрения технических усовершенствований и процедур в рамках систем энергетического и экологического менеджмента).

Также рассматривались системы экологического менеджмента, в рамках которых осуществляются планирование, разработка программ повышения экологической результативности (а также ресурсоэффективности) и их реализация.

Приведенные в разделе 8 описания НДТ включают методы, технические способы и оборудование, способствующие снижению негативного воздействия на окружающую среду и повышению ресурсо- и энергосбережению.

Раздел 8. Наилучшие доступные технологии

Настоящий раздел содержит перечень кратких описаний НДТ, применяемых при производстве основных органических химических веществ на различных этапах технологического процесса.

При выборе НДТ необходимо обращать внимание на указание в описании НДТ на конкретное производство (установку), для которого должна применяться соответствующая технология. Также для каждой НДТ, где необходимо, указаны ограничения применимости включенных в описание НДТ методов.

8.1. Общие НДТ

8.1.1. Системы экологического менеджмента

НДТ 1. Повышение экологической результативности (эффективности) путем внедрения и поддержания системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО 14001[1] или ISO 14001[1], или применение инструментов СЭМ.

8.1.2. Выбросы в атмосферный воздух

НДТ 2. Ограничение выбросов продуктов сгорания в атмосферный воздух путем оптимизации процесса сжигания топлива и сдувок.

НДТ 3. Сбор и использование побочных газообразных продуктов, сдувок, не находящих применение в качестве сырьевых компонентов в качестве топлива.

НДТ 4. Повышение эффективности использования побочных продуктов процессов и производств.

НДТ 5. Применение электрофильтров с эффективностью очистки от пыли не менее 80%.

НДТ 6. Применение скрубберов мокрой очистки.

НДТ 7. Применение скрубберов масляной очистки.

НДТ 8. Применение циклонов (в случае двухступенчатой очистки газов от пыли).

НДТ 9. Предотвращение или снижение неорганизованных выбросов загрязняющих веществ в воздух путем соблюдения требований технологических регламентов и режимов, а также надлежащего технического обслуживания оборудования.

НДТ 10. Мониторинг выбросов маркерных загрязняющих веществ в воздух в соответствии с установленными требованиями.

НДТ 11. Восстановление и термическое разложение оксидов азота, содержащихся в хвостовых газах, до азота в пламени водорода.

[1] Соответствие систем менеджмента указанным стандартам не означает ее обязательную сертификацию.

НДТ 12. Применение каталитической очистки газов от монооксида углерода и паров органических соединений.

8.1.3. Оптимизация водопотребления и водоотведения

НДТ 13. Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем.

НДТ 14. Соблюдение требований, установленных для сброса сточных вод в централизованные системы водоотведения (для организаций, передающих сточные воды на очистку с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов).

НДТ 15. Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях.

НДТ 16. Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях.

НДТ 17. Применение механических, обратноосмотических методов, озонаторов, адсорбционных фильтров при очистке солесодержащих сточных вод.

НДТ 18. Выпаривание солесодержащих и щелочных стоков.

НДТ 19. Термическое обезвреживание вод, содержащих органические и минеральные вещества, очистка от которых другими методами невозможна или неэффективна.

8.1.4. Отходы

НДТ 20. Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями.

8.1.5 Применение катализаторов

НДТ 21. Увеличение времени работы катализаторов – применение одного из или комбинации следующих методов:

– обоснование выбора оптимального катализатора;

– предотвращение дезактивации катализатора;

– контроль показателей работы катализатора.

8.1.6. Энергоэффективность

НДТ 22. Учет методов повышения энергоэффективности, изложенных в ИТС 48.

НДТ 23. Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования тепла отходящих и/или реакционных, контактных газов.

8.2. НДТ производства основных органических химических веществ

Технологичсекие показатели производства основных органических химических веществ приведены в таблицах 8.2.1 – 8.2.36.

Таблица 8.2.1. – Технологические показатели НДТ для производства этилена

Технология / Показатели	Пиролиз этановой и пропановой фракций	Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья	Пиролиз этановой фракции, СУГ	Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновых фракций
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т олефинов С2–С3, не более				
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,50	1,1	1,70	4,54
Углерода оксид (CO)	2,81	8,0	1,35	5,30
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	1,58	1,5	0,22	8,00
Этилен	4,07	0,4	0,63	1,33
Пропилен	0,0008	0,4	0,70	1,14
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т олефинов С2-С3, не более				
Нефтепродукты	0,0009	0*	7,8	0,33
ХПК	–	0*	12,1	9,0
pH, ед.	8,4–11,7	–	5,6–11,7	6,5–11,2
*Значения в случае использования бессточной технологии				
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем				

Таблица 8.2.2 – Технологические показатели НДТ для производства пропилена дегидрированием пропана (технология «Олефлекс»)

Технология	Работа печей на природном газе	Работа печей на этан-пропановой фракции
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т пропилена, не более		
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	9,20	18,98
Углерода оксид (CO)	1,48	2,21
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т пропилена, не более		
Нефтепродукты	0,030	
ХПК	0,68	
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица 8.2.3 – Технологические показатели НДТ для производства изобутилена

Технология	Каталитическое дегидрирование изобутана, работа установки на природном газе	Каталитическое дегидрирование изобутана, работа установки на этан-пропановой фракции	Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т изобутилена, не более			
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	0,79	0,97	0,21
Углерода оксид (CO)	1,36	0,95	0,18
Изобутилен	1,40	0,14	0,031
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т изобутилена, не более			
Нефтепродукты	0,12		0,068
ХПК	6,9		1,36
pH, ед.	6,8–8,5		6,5–9,0
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица 8.2.4 – Технологические показатели НДТ для производства изобутилена концентрированием

Технология	Концентрирование изобутилена через триметилкарбинол	Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т изобутилена, не более		Загрязняющие вещества в выбросах кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции, не более
Изобутилен	2,19	0,084
Углеводороды предельные C1-C5 (исключая метан)	1,43	0,46
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т изобутилена, не более		
Нефтепродукты	0,13	–
ХПК	14	0,053
pH, ед.	5–9	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица 8.2.5 – Технологические показатели НДТ при производстве бутадиена-1,3

Технология	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА	Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен	Экстрактивная дистилляция из фракции С4 пиролиза с водным н-метилпирролидоном*
	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутадиена, не более		Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутадиена при работе на природном газе, не более	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутадиена при работе на этан-пропановой фракции, не более	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутадиена, не более
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	–	1,94	18,54	0,55	–
Углерода оксид (CO)	–	–	6,13	9,20	13,19	–
Бутадиен-1,3 (дивинил)	1,31	1,80	0,15	0,15	0,11	0,10
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т бутадиена, не более						
Нефтепродукты	0,11	–	0,12		0,0063	0,00*
ХПК	10,5	4,5	3,5		0,13	0,0*
pH, ед.	6,5–9,0	6,5–9,0	6,5–9,0		6,5–10,5	–
* Значения в случае использования бессточной технологии						
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.						

Таблица 8.2.6 – Технологические показатели НДТ при производстве изопрена

Технология	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)	Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД	«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД	Изомеризация нормального пентана в изопентан
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т изопрена, не более				Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т изопентана, не более
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	8,59	0,99	0,097	0,12
Углерода оксид (CO)	5,02	9,07	0,15	0,10
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	3,81	0,58	0,081	3,57
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т изопрена, не более				Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т изопентана, не более
ХПК	11	607,1	30,0	0,009
pH, ед.	5,8–11,0	2,9–9,0	2,5–9,0	6,5–8,9
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем				

Таблица 8.2.7 – Технологические показатели НДТ для производства бензола

Технология	Гидродеалкилирование алкилбензолов	Гидродеалкилирование алкилбензолов с блоком экстракции ароматических соединений	Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бензола, не более			
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,01	0,95	–
Углерода оксид (CO)	0,90	0,65	–
Бензол	0,23	0,55	0,21
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т бензола, не более			
Нефтепродукты	0,97	0,5	18
ХПК	9,7	5,0	27,5
pH, ед.	8,5–9,9	8,0–10,0	6,0–8,5
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица 8.2.8 – Технологические показатели НДТ для производства этилбензола

Технология	Алкилирование бензола этиленом на алюмохлоридном катализаторе	Алкилирование бензола этиленом на цеолитном катализаторе
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т этилбензола, не более		
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,25
Углерода оксид (CO)	–	0,11
Бензол	0,15	0,16
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т этилбензола, не более		
Нефтепродукты	–	0,011
ХПК	0,15	0,017
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица 8.2.9 – Технологические показатели НДТ для производства стирола

Технология	Дегидрирование этилбензола	Технология совместного получения пропиленоксида и стирола
	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т стирола, не более	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т стирола и пропиленоксида, не более
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,28	0,34
Углерода оксид (CO)	0,40	1,29
Этилбензол	0,083	0,38
Загрязняющие вещества в сбросах, г/т		
Нефтепродукты	0,022	–
ХПК	1,67	5,97
pH, ед.	6,5–10	6,5–10
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица 8.2.10 – Технологические показатели НДТ для производства кумола

Технология	Алкилирование бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе	Алкилирование бензола пропиленом на цеолитном катализаторе
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т кумола, не более		
Углеводороды предельные C1-C5 (исключая метан)	3,33	0,014
Бензол	2,16	0,066
Пропилен	0,84	0,019
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т кумола, не более		
Хлорид-анион (хлориды)	3,61	–
БПКполн.	0,18	–
ХПК	–	0,0011
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица 8.2.11 – Технологические показатели НДТ для производства α-метилстирола

Технология	Дегидрирование изопропилбензола
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т α-метилстирола, не более	
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	0,030
Углерода оксид (CO)	0,17
Изопропилбензол (кумол)	0,36
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т α-метилстирола, не более	
ХПК	1,73
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица 8.2.12 – Технологические показатели НДТ для производства фенола и ацетона

Технология	Производство фенола, ацетона и альфаметилстирола кумольным методом
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т фенола и ацетона, не более	
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	0,97
Изопропилбензол (кумол)	0,22
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т фенола и ацетона, не более	
ХПК	8,17
Фенол	0,052

Таблица 8.2.13 – Технологические показатели НДТ для производства метанола

Технология	Исходное сырье: природный газ*	Исходное сырье: синтез-газ
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т метанола, не более		
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,6	-
Углерода оксид (CO)	0,68	0,6
Метанол	0,16	0,18
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т метанола, не более		
Метанол	4,7	–
ХПК	–	7,45
*) В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.		

Таблица 8.2.14 – Технологические показатели НДТ для производства формальдегида

Технология	Технология получения формальдегида на серебряных катализаторах	Технология получения формальдегида на железо-молибденовых катализаторах
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т формальдегида, не более		
Формальдегид	0,016	0,009
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица 8.2.15 – Технологические показатели НДТ выбросов и сбросов при совместном производстве окиси этилена и гликолей

Технология	Совместное производство ОЭиГ
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т оксида этилена эквивалентного, не более	
NO_x	0,23
Углерода оксид (CO)	0,88
Этилен	0,90
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т оксида этилена эквивалентного, не более	
ХПК	256
pH, ед.	6–9
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица 8.2.16 – Технологические показатели НДТ выбросов и сбросов при производстве оксида этилена

Технология	Получение ОЭ окислением этилена чистым кислородом
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т оксида этилена, не более	
NO_x	0,08
Углерода оксид (CO)	0,48
Этилен	0,41
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/ т оксида этилена, не более	
ХПК	0,086
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица 8.2.17 – Технологические показатели НДТ выбросов и сбросов при производстве гликолей

Технология	Некаталитическая гидратация ОЭ
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т этиленгликоля, не более	
Этиленгликоль	0,23
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т этиленгликоля, не более	
ХПК	0,45
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица 8.2.18 – Технологические показатели НДТ при производстве метил-трет-бутилового эфира

Показатели	Производство МТБЭ
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т МТБЭ, не более	
Метил-трет-бутиловый эфир	0,09
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	0,39
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т МТБЭ, не более	
Нефтепродукты	0,27
ХПК	1,4
pH, ед.	6,0–9,0
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.	

Таблица 8.2.19 – Технологические показатели НДТ при производстве МТАЭ и МВАЭ

Технология	Синтез МТАЭ с использованием РРК	Синтез МТАЭ без использования РРК	Синтез МВАЭ без использования РРК
Загрязняющие вещества в выбросах, г/т, не более			
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	2489	—	3600
Загрязняющие вещества в сбросах, г/т			
ХПК	—	25	157
pH, ед.	—	—	6,5-11,0

Таблица 8.2.20 – Технологические показатели НДТ выбросов и сбросов при производстве бутиловых спиртов

Технология	Получение бутиловых спиртов по кобальтовой технологии*	Получение бутиловых спиртов по нафтенатно-испарительной схеме*	Получение бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутиловых спиртов, не более			
NOx	2,08	0,36	–
Углерода оксид (CO)	1,33	1,56	–
Пропилен	0,77	0,002	–
Ацетальдегид	–	–	0,54
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т бутиловых спиртов, не более			
pH, ед.	7,1–10,5	–	
ХПК	11	0,92	267
Нефтепродукты	–	0,08	–
*) В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица 8.2.21 – Технологические показатели НДТ при производстве 2-этилгексанола

Технология	Гидрирование 2-этилгексеналя
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т 2-этилгексанола, не более	
Спирт бутиловый	0,03
2-этилгексанол	0,06
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т 2-этилгексанола, не более	
ХПК	7,45
pH, ед.	7,1–10,5
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица 8.2.22 – Технологические показатели НДТ эмиссий в окружающую среду при совместном производстве акриловой кислоты и эфиров акриловой кислоты (бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат)

Технология	Акриловая кислота и эфиры акриловой кислоты
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т суммарной продукции (акриловая кислота полимерная, бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат и 2-этилгексилакрилат), не более	
NO_x	1,34
Углерода оксид (CO)	0,7
Кислота акриловая	0,45
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица 8.2.23 – Технологические показатели НДТ для производства терефталевой кислоты

Показатели	Технология: жидкофазное каталитическое окисление параксилола кислородом воздуха
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т терефталевой кислоты, не более	
Углерода оксид (CO)	6,35
Диметилбензол	0,2
Уксусная кислота	0,31
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т терефталевой кислоты, не более	
ХПК	217
pH, ед.	6,0–11,0
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица 8.2.24 – Технологические показатели НДТ для производства диоктилтерефталата

Показатели	Производство диоктилтерефталата
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т диоктилтерефталата, не более	
NO_x	0,23
Углерода оксид (CO)	0,11
Спирт изооктиловый (2-этилгексанол)	0,10
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т диоктилтерефталата, не более	
ХПК	12
pH, ед.	9,0–13,5
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица 8.2.25 – Технологические показатели НДТ для совместного производства винилхлорида мономера и дихлорэтана

Показатели	Сбалансированный по хлору двухстадийный метод (СХМЭ)
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т винилхлорида, не более (для совместного производства дихлорэтана и винилхлорида)	
NOx	1,68
Углерода оксид (CO)	0,29
Хлористый водород	0,46
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т винилхлорида, не более	
Хлорид-анион (хлориды)	6,82
1,2-Дихлорэтан	2,43
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.	

Таблица 8.2.26 – Технологические показатели НДТ для производства дихлорэтана

Показатели	Жидкофазное хлорирование этилена
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т дихлорэтана, не более	
1,2-Дихлорэтан	1,2
Хлористый водород	0,063
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т дихлорэатана, не более	
Хлорид-анион (хлориды)	0,02
1,2-Дихлорэтан	0,08

Таблица 8.2.27 – Технологические показатели НДТ для производства метилацетата

Технология	Этерификация уксусной кислоты
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т метилацетата, не более	
Метанол	0,008
Метилацетат	0,06
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т метилацетата, не более	
ХПК	91,8

Таблица 8.2.28 – Технологические показатели НДТ для производства бутилацетата

Технология	Этерификация между уксусной кислотой и н-бутиловым спиртом
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутилацетата, не более	
Спирт бутиловый	0,07
Бутилацетат	0,26
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/ т бутилацетата, не более	
ХПК	8,2

Таблица 8.2.29 – Технологические показатели НДТ для производства винилацетата

Технология получения	Синтез винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода	Синтез винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т винилацетата, не более		
NOx	1,44	1,14
Углерода оксид (CO)	3,6	6,3
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т винилацетата, не более		
pH, ед.	6,5–8,5	–
ХПК	–	109,1

Таблица 8.2.30 – Технологические показатели НДТ для производства нитрила акриловой кислоты методом окислительного аммонолиза пропилена во взвешенном слое катализатора с последующим разделением продуктов реакции

Показатели	Значение
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т нитрила акриловой кислоты, не более	
NO_x	2,67
Углерода оксид (CO)	28,1
Пропилен	13,7
Водород цианистый	0,077
Серы диоксид	13,86
Акрилонитрил	0,29
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т нитрила акриловой кислоты, не более	
Сульфат-ион	10,08
Нитрил акриловой кислоты	1,03

Таблица 8.2.31 – Технологические показатели НДТ для производства капролактама

Показатели	Значение
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т капролактама, не более	
NO_x	4,75
Аммиак	1,26
Бензол (для бензольной схемы)	1,75
Фенол (для фенольной схемы)	0,21
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т капролактама, не более	
Нитрат–анион	18,1
Нитрит–анион	1,262
Взвешенные вещества	7,9

Таблица 8.2.32 – Технологические показатели НДТ для производства меламина

Технология получения	Производство меламина под низким давлением с использованием псевдоожиженного слоя катализатора
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т меламина, не более	
NOx	3,19
Углерода оксид (CO)	0,27
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т меламина, не более	
Меламин	0,2

Таблица 8.2.33 – Технологические показатели НДТ для производства ацетилена

Технология получения	Термоокислительный пиролиз метана природного газа
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т ацетилена, не более	
NOx	4,92
Углерода оксид (CO)	25,1
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т ацетилена, не более	
ХПК	2,33

Таблица 8.2.34 – Технологические показатели НДТ для производства ацетальдегида

Технология получения	Парофазная гидратация ацетилена на кадмий-кальцийфосфатном катализаторе
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т ацетальдегида, не более	
NOx	0,52
Углерода оксид (CO)	5,24
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т ацетальдегида, не более	
ХПК	163,6

Таблица 8.2.35 – Технологические показатели НДТ для производства уксусной кислоты

Технология получения	Взаимодействие оксида углерода и метанола
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т уксусной кислоты, не более	
NOx	0,45
Углерода оксид (CO)	0,56
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т уксусной кислоты, не более	
ХПК	3,8

Таблица 8.2.36 – Технологические показатели НДТ для производства малеинового ангидрида

Показатели	Получение малеинового ангидрида окислением н-бутана
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т малеинового ангидрида, не более	
NOx	4,0
Углерода оксид (CO)	2,5
Ангидрид малеиновый	1,5
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т малеинового ангидрида, не более	
ХПК	0*
Нефтепродукты	0*
* для бессточной технологии В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Раздел 9. Перспективные технологии

Оценка перспективных технологий, которые могут рассматриваться как потенциальные НДТ, проведена специалистами в химической технологии основных органических веществ с использованием отечественных и зарубежных источников информации.

9.1. Олефины и диены

9.1.1. Метатезис олефинов

Описание

Альтернативный путь получения пропена по реакции метатезиса для превращения смеси этилена и 2-бутена в пропен.

Коммерчески разработана.

Потенциальная экономия по сравнению с существующими НДТ.

Конверсия бутена составляет более 60% за один проход.

Селективность по пропену > 90%.

9.1.2. Окислительная димеризация метана

Описание

В присутствии гетерогенного катализатора протекает парциальное окисление метана, приводящее к его димеризации и дегидрированию с образованием этилена. Катализатор оксидного типа – смесь оксидов щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов. В реакционную смесь иногда подают пар и водород для удаления кокса с катализатора. Конверсия кислорода за один проход – около 80%. Массовый выход этилена относительно взятого метана за один проход – около 30%.

Перспективы стать НДТ в будущем

Существуют ограничения, связанные со следующими трудностями:

– низкий выход (селективность) этилена;

– относительно высокие энергозатраты на разделение и рецикл реакционной массы;

– Высокая температура (700–1000°С определяет высокие требования к термической стойкости катализатора;

– выбросы CO, CO_2, ароматики, органических кислот.

9.1.3. Окислительное дегидрирование этана и пропана

Описание

Требуется кислород высокой чистоты (более 90%).

Уровень защиты окружающей среды

С учетом CO_2, образующегося по реакции, удельные выбросы CO_2 на 15% выше, чем при крекинге этана.

Экономия по сравнению с существующими НДТ.

Потенциально может дать экономию около 35% по сравнению с технологией крекинга этана.

9.1.4. Пиролиз в присутствии гетерогенного катализатора

Одним из перспективных направлений развития процесса пиролиза является применение гетерогенных катализаторов, позволяющих увеличить скорость реакции разложения исходных углеводородов и образования низших олефинов, бутадиена-1,3 и других. В условиях гетерогенно-каталитического пиролиза достигается повышенная селективность по олефинам и более высокий, чем при термическом крекинге, выход этилена за проход. Кроме того, за счет ускорения реакций разложения углеводородов применение катализаторов позволяет достигать при равных температурах более высокие степени превращения или при более низких температурах равную степень превращения. Все это позволяет снизить удельное потребление энергии.

Среди каталитических систем наибольшую активность и стабильность проявляют каталитические системы, основанные на ванадате калия и оксиде индия.

Высокий выход этилена (38–40% масс.в расчете на прямогонный бензин) может быть получен при 780°С.

При каталитическом пиролизе значительно ускоряется превращение исходных углеводородов по сравнению с термическим пиролизом, особенно при относительно низких температурах. С повышением же температуры значение термической составляющей в превращении углеводородов возрастает, составляя: 12% при 740°С, 31% при 780°С и 55% при 820°С.

Довольно эффективной добавкой к нефтяным фракциям при пиролизе является водород. Введение водорода в зону реакции ускоряет первичные реакции разложения сырья и реакции дальнейшего разложения олефинов (пропилен, бутенов) с дополнительным образованием этилена. Также введение водорода положительно сказывается на снижении количества коксообразования на внутренней поверхности змеевика.

Описаны достоинства процесса пиролиза углеводородных фракций в расплавленных средах: высокоэффективный подвод тепла при непосредственном контакте сырья и расплава, простота удаления из реакционной зоны твердых продуктов (сажа, кокс), благодаря чему отпадает необходимость в периодических остановках реактора для выжигания кокса. Все это позволяет использовать для получения этилена практически любое сырье – от легких углеводородных газов до тяжелых жидких фракций (вакуумный газойль, сырая нефть).

Способы контактирования перерабатываемых углеводородов с расплавами могут быть следующими: барботаж через слой расплава, переработка в дисперсии расплавленной среды или пленочное течение расплава. По способу ввода к сырью температура расплава могут служить теплоносителями либо тепло может передаваться в реакционную зону извне аналогично процессу пиролиза в трубной печи. Разрабатывался также барботажный и в дальнейшем дисперсионный в системе газолифта процесс пиролиза с использованием расплавов солей.

9.1.5. Технология дегидратации этанола в этилен

Для получения небольших количеств этилена высокой чистоты можно применять способ дегидратации этилового спирта. Реакция дегидратации протекает либо напрямую с получением этилена, либо через образование промежуточного диэтилового эфира (ДЭЭ).

В качестве катализатора используют активированный оксид алюминия и алюмокремниевые соединения. Процесс осуществляют при температуре 300–400°С.

Перспективным является совмещение технологии селективного гидрирования ацетиленов и технологии экстрактивной ректификации.

9.1.6. Окислительное дегидрирование

Реакции каталитического дегидрирования бутана и н-бутиленов при условии незначительной доли крекинга исходных и целевых углеводородов отличаются сравнительно невысокой конверсией. Трудность достижения высоких выходов целевых продуктов за проход при прямом дегидрировании бутана обусловлена обратимостью реакции. Равновесное состояние зависит от ряда факторов: температуры, парциального давления, катализатора и др. На практике при двухстадийном дегидрировании не более 50%масс. бутана превращается в бутадиен. Одним из возможных способов преодоления этих термодинамических ограничений является применение способа каталитического окислительного дегидрирования углеводородов кислородом (воздухом), который связывает водород, образующийся в процессе дегидрирования. Добавка кислорода сильно сдвигает равновесия вправо, т. е. в сторону образования продуктов:

$$C_4H_{10} + O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O + Q$$

Выходы целевых продуктов при окислительном каталитическом дегидрировании теоретически могут быть количественными. В отличие от реакции прямого дегидрирования реакции окислительного дегидрирования являются экзотермическими, что обуславливает их меньшую энергоемкость.

Окислительное дегидрирование бутана является более трудной проблемой, чем окислительное дегидрирование бутенов, которые более реакционоспособны.

Окисление н-бутиленов может производиться чистым кислородом или кислородом воздуха. Этот процесс выражается уравнением:

$$C_4H_8 + 1/2O_2 \rightarrow C_4H_6 + H_2O + 11300 \frac{\text{кДж}}{\text{кг превращенного бутилена}}$$

Также могут протекать побочные реакции:

– полного окисления углеводородов:

$$C_4H_8 + 6O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$$

$$C_4H_6 + 3{,}5O_2 \rightarrow 4CO + 3H_2O$$

– неполного окисления углеводородов:

C_4H_8 или C_4H_6 → фуран, ацетальдегид, формальдегид, непредельные альдегиды, малеиновая и другие кислоты;

– реакции крекинга и изомеризации.

Наиболее нежелательной примесью в сырье является изобутилен. При увеличении содержания изобутилена в сырье выше 0,5% уменьшаются конверсия бутенов и выход бутадиена вследствие большой реакционной способности изобутилена.

Для окислительного дегидрирования могут использоваться те же катализаторы, что и для обычного дегидрирования бутенов, или окисные катализаторы, активные только в реакции окислительного дегидрирования. Наиболее активные катализаторы окислительного дегидрирования содержат окислы элементов V и VI групп или фосфаты некоторых этих металлов.

9.1.7. Окислительная димеризация (конденсация) метана

Окислительная димеризация метана – перспективная одностадийная технология, позволяющий получать этилен с примесью этана из метана. Наиболее эффективными катализаторами являются композиционные материалы, содержащие ионы щелочных металлов, вольфрам, марганец и оксид кремния. Ограничением практической реализации технологии является кинетический предел выхода углеводородов C_2, не позволяющий получать этилен и этан с выходом более 25%.

9.1.8. Пиролиз в присутствии гетерогенного катализатора

Применение катализатора в технологии пиролиза позволяет снизить расход сырья и температуру процесса, повысить выход целевых продуктов, снизить селективность образования нежелательных продуктов и в целом позволяет снизить удельное энергопотребление. В то же время с точки зрения практического применения этот метод конверсии также не лишен недостатков. Поскольку реакция обратима, выход продуктов конверсии ограничивается термодинамическим равновесием, и для получения этилена требуются довольно высокие температуры. Превращение углеводородов при таких температурах сопровождается термическим крекингом, что снижает селективность процесса и приводит к необходимости проведения процесса при низкой конверсии сырья для сохранения высокой селективности по этилену. Интенсивное коксообразование на поверхности катализаторов в процессе реакции приводит к снижению активности и селективности катализаторов и вызывает необходимость проведения окислительной регенерации, причем время регенерации и восстановления катализатора часто превышает время полезной работы.

9.1.9. Окислительное дегидрирование этана

Применение окислителя (кислорода, воздуха) при конверсии этана в этилен в присутствии катализатора имеет ряд потенциальных преимуществ: снятие термодинамического ограничения на выход продукта, проведение процесса при более низких температурах по сравнению с традиционным пиролизом в связи с экзотермичностью реакции, увеличение времени полезной работы катализатора за счет выгорания кокса в процессе реакции. Развитию данной технологии препятствуют ограничения, связанные с взрывоопасностью смеси этан-кислород, дополнительными затратами на выделение кислорода из воздуха либо выделение балластного азота из продукта.

9.1.10. Окислительное дегидрирование этана с раздельной подачей сырья и окислителя

Технология получения этилена окислительным дегидрированием этана с раздельной подачей сырья и окислителя основана на применении оксидометаллического катализатора – переносчика кислорода. Катализатор непрерывно циркулирует между двумя реакторами, в одном из которых протекает окисление этана кислородом, входящем в состав катализатора, с образованием этилена, в другом – реокисление катализатора кислородом воздуха.

Технико-экономические показатели технологии:

- селективность образования этилена – более 90%;
- температура в реакторе дегидрирования – не более 700°С
- снижение капитальных и энергетических затрат;
- снижение расходных показателей на 5–10% по сравнению с традиционным пиролизом;
- изготовление основного реакционного оборудования из простых или малолегированных марок стали;
- высокая взрывобезопасность производства вследствие проведения реакции и регенерации параллельно в разных аппаратах (раздельная подача сырья и окислителя);
- дополнительное получение технического азота.

9.1.11. Получение олефинов из метанола и его производных

К настоящему времени технологии прямого превращения метанола в низшие олефины, позволяющие вовлечь в сырьевую базу природный газ, уголь и другое углеродсодержащее сырье, доведены до коммерческого использования и активно внедряются в промышленность. Процесс проводят при температуре 400°С в присутствии цеолитного катализатора, как правило, молекулярных сит типа SAPO-34, позволяющего достичь выхода этилена и пропилена свыше 85%.

Альтернативным перспективным направлением получения олефинов через синтез-газ является синтез из диметилового эфира при температуре 340–450°С на катализаторе типа MFI. Преимущество этого способа состоит в снятии остроты проблемы, связанной с высоким тепловым эффектом реакции превращения метанола в олефины.

Возобновление интереса к известному процессу дегидрирования этанола в этилен связано с вовлечением в сырьевую базу возобновляемого непищевого сырья. Этанол для этилена может быть получен гомологизацией метанола. Процесс дегидратации этанола проводят при температуре 400–450°С в присутствии алюмооксидного катализатора. Выход этилена достигает 92–97%.

К отдельным перспективным техническим решениям в технологии пиролиза углеводородного сырья может быть отнесено применение в печах пиролиза селективных радиантных змеевиков с трехпроходной конфигурацией, приводящее к повышению селективности образования олефинов.

9.2. Этиленоксид и этиленгликоли

9.2.1. Каталитическая гидратация этиленоксида

В присутствии катализатора происходит реакция оксида этилена с CO_2 с образованием этиленкарбоната, который на второй стадии гидролизуется до моноэтиленгликоля.

Коммерчески разработана.

Селективность получения моноэтиленгликоля – значительно более 90%, тогда как в существующем термическом процессе – около 88–90%. При этом капитальные и операционные затраты заметно ниже.

Экономия по сравнению с существующими НДТ.

9.3. Ароматические углеводороды

9.3.1. Ароматизация легких алканов

Ароматизация легких алканов в присутствии гетерогенного катализатора. Конверсия алканов – около 40%, селективность процесса – около 90%.

Коммерчески разработана.

Экономия по сравнению с существующими НДТ.

Адиабатический реактор со стационарным слоем катализатора. Генерация тепла в самом процессе за счет сгорания водорода. Нет необходимости во внешних нагревающих устройствах. Низкая входная температура. Не требуется вакуум.

9.3.2. Выделение бензола из пироконденсата или из неочищенного бензина пиролиза С6+: гидродеалкилирование алкилбензолов с блоком экстракции ароматических соединений

В новой конфигурации установка термического гидродеалкилирования (ТГДА) будет перерабатывать ароматический экстракт, образующийся в процессе экстрактивной дистилляции (по технологии GT-BTX) с целью производства бензола высокой чистоты. Если в сырье реакторов ТГДА будут отсутствовать неароматические углеводороды, потребление водорода и другие эксплуатационные расходы резко снизятся, так что эксплуатация установки станет более экономически эффективной.

Реконструированные узлы:

1) реконструкция существующих установок 1-й и 2-й стадий гидрирования бензина пиролиза с целью повышения мощности;
2) строительство новой установки экстракции ароматики по технологии GT-BTX (экстрактивная дистилляция);
3) реконструкция существующей бензольной колонны с целью обеспечения производства бензола высокой чистоты и повышения мощности;
4) реконструкция существующей установки термического гидродеалкилирования (ТГДА) толуола и ксилолов с целью их конверсии в бензол.

Блок экстракции ароматики (* GT-BTX *установка экстракции ароматики) включает в себя следующие основные технологические секции:

– секцию экстрактивной дистилляции – ЭД (исходное сырье – гидроочищенный бензин пиролиза);
– секцию регенерации сольвента;
– секцию восстановления сольвента;
– секцию удаления тяжелых углеводородов;
– секция очистки активированной глиной и постфракционирования.

Сырье экстрактивной дистилляции – гидроочищенный бензин пиролиза.

В колонне ЭД происходит селективная экстракция паров ароматики жидким сольвентом, при этом растворенная в сольвенте ароматика поступает в нижнюю часть колонны, а неароматические углеводороды уходят через верх этой колонны.

Пары с верха колонны полностью конденсируются в конденсаторе колонны экстрактивной дистилляции. Конденсат через статический смеситель направляется в сборник верхнего продукта колонны ЭД. В сборнике верхнего продукта колонны ЭД вода, содержащаяся в верхнем продукте, отделяется от углеводородов за счет расслаивания фаз.

Колонна экстрактивной дистилляции работает под небольшим избыточным давлением.

Отработанный сольвент из колонны экстрактивной дистилляции (ЭД), содержащий сольвент и ароматику, подается в колонну регенерации сольвента (РС).

В колонне регенерации ароматические углеводороды отделяются от сольвента. Для облегчения отделения ароматических углеводородов от сольвента в нижнюю часть колонны подается водяной пар.

Если углеводородное сырье содержит тяжелую ароматику, которую трудно отделить от циркулирующего сольвента и которая имеет тенденцию накапливаться в контуре сольвента, то небольшую часть тощего сольвента направляют в систему удаления тяжелых углеводородов.

Ароматический экстракт в смеси со стабилизированным бензолом-сырцом из куба ЭД поступает в секцию постфракционирования для выделения ароматических углеводородов высокой чистоты.

Перед постфракционированием ароматический экстракт подвергают очистке активированной глиной, которая адсорбирует из него остаточные следы непредельных углеводородов. Глина селективно удаляет следы загрязнений, которые могли бы помешать получению бензола требуемого качества, путем частичного поглощения олефиновых и диолефиновых соединений.

Колонны с активированной глиной эксплуатируются под высоким давлением, с тем чтобы углеводороды в колоннах с активированной глиной всегда оставались в жидком состоянии.

Постфракционирование – фракционирование бензола.

Ароматическое сырье, очищенное в колоннах с активированной глиной, подается в бензольную колонну. Готовый бензол высокой степени чистоты отводится из бензольной колонны в качестве бокового погона.

Верхняя секция колонны предназначена для удаления воды из бензола.

Присутствующая в охлажденном жидком верхнем продукте вода собирается в сборнике верхнего продукта бензольной колонны. Бензольная фаза из сборника верхнего продукта подается в качестве орошения в бензольную колонну.

Нижний продукт бензольной колонны перекачивается на установку ТГДА.

В ходе процесса ТГДА водород вступает в реакцию с алкилароматическими углеводородами, в том числе с толуолом, ксилолами, этилбензолом и некоторыми ароматическими углеводородами С9, с образованием бензола, метана и этана.

Неароматические соединения также реагируют с водородом с образованием метана и этана. В ходе процесса образуются также и некоторые более тяжелые продукты, которые выводятся с установки в форме потока тяжелых жидких продуктов. Бензол выделяют как сухой жидкий продукт высокой чистоты, а метан и этан выводят из процесса ТГДА вместе с некоторым количеством водорода.

9.3.3. Производство бензола и параксилола из пиробензина и риформата

Производство бензола и параксилола из пиробензина (жидкой фракции пиролиза) или риформата (фракции С6+ каталитического риформинга бензиновой фракции) осуществляется на четырех технологических блоках:

– экстрактивной ректификации ароматики и пост-фракционирования;

– выделения параксилола кристаллизацией;

– изомеризации мета- и орто-ксилолов в параксилол;

– диспопорционирования и трансалкилирования толуола.

Выделение параксилола на установке кристаллизации осуществляется в соответствии со следующими основными стадиями:

– «холодной» кристаллизации, на которой основное количество параксилола выделяется из смеси изомеров ксилола,

– «теплой» кристаллизации, на которой концентрируется параксилол высокой степени чистоты.

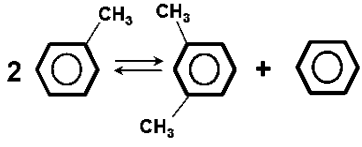
В блоке изомеризации мета- и орто-ксилолов осуществляется их каталитическое превращение в параксилол. Применение рецикла неконвертированных изомеров позволяет достигать практически полного их превращения в параксилол. Одновременно на катализаторе происходит деалкилирование этилбензола с получением бензола и этилена.

Продукты реакции разделяются фракционированием в дегептанизаторе, с верха которого фракция С7– (преимущественно бензол и толуол) направляется в качестве

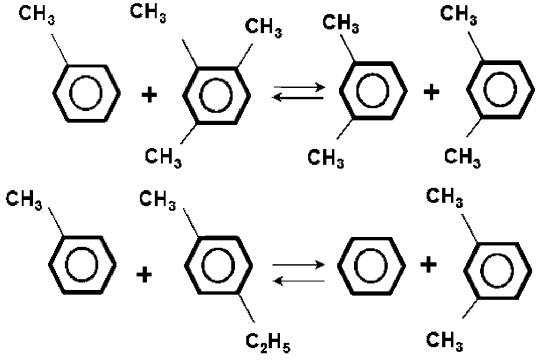
внешнего рецикла на первичный блок разделения, а кубовый продукт С8+ направляется в колонну разделения ксилолов. Таким образом, данный блок генерирует дополнительное количество параксилола.

Блок диспропорционирования / трансалкилирования предназначен для производства параксилола и бензола из толульной фракции и смеси ароматики С7–С9+ соответственно.

В реакторе установки диспропорционирования протекает следующая основная каталитическая реакция:



Процесс каталитического трансалкилирования смеси ароматических углеводородов С7-С9 осуществляется в соответствии со следующими основными реакциями:



Продукты реакции направляются на фракционирование для выделения товарных бензола и параксилола.

9.3.4. Производство бензола и параксилола из пиробензина и риформата

Существуют различные конфигурации производства ароматических углеводородов из продуктов пиролиза и каталитического риформинга нафты.

ParamaX – набор процессов компании Axens для экономически эффективного производства товарных ароматических углеводородов высокой чистоты с высоким выходом из нафты. В состав этого набора процессов, целиком лицензируемого эксклюзивно Axens, входят следующие технологии различных лицензиаров:

- *Aromizing* – каталитический риформинг нафты высокой жесткости;
- *Arofining* – селективное гидрирование олефинов в риформате;
- *Sulfolane* – производство бензола высокой чистоты, экстракция толуола и ксилолов;

– *Morphylane* – экстракция бензола высокой чистоты и выделение толуола;

– *Eluxyl* – противоточная адсорбция для получения параксилола высокой чистоты;

– *Crystallization* – производство ультрачистого параксилола в комбинации с *Eluxyl*;

– *Oparis*™ – процесс нового поколения для изомеризации ароматики С8 (ксилолов и этилбензола);

– *XyMaxsm* – изомеризация ксилолов с деалкилированием этилбензола с применением нового типа катализатора с повышенной активностью и селективностью (ЕМ-4500);

– *PxMaxsm* – селективное диспропорционирование толуола для получения смеси ксилолов с высоким содержанием пара-изомера и бензола;

– *TransPlussm* – трансалкилирование смеси толуола и ароматики С9+С10 (с высоким содержанием последней);

– *MTDP-3* – диспропорционирование толуола для получения смеси ксилолов.

Ключевые технологии комплекса ароматики на основе лицензируемых технологий компании **UOP:**

– *CCR Platforming* – процесс селективного риформинга нафты для получения ароматики и водорода высокой чистоты;

– *Sulfolane* – процесс экстрактивной дистилляции для извлечения бензола и толуола;

– *Parex* – процесс, позволяющий выделять параксилол высокой чистоты из смесей С8 ароматических изомеров;

– *Isomar* – технология получения изомеров ксилола, образующихся в процессе изомеризации и конверсии этилбензола в бензол и ксилолы;

– *Tatoray* – технология диспропорционирования толуола и трансалкилирования тяжелых ароматических углеводородов С9-С10 в ксилолы и бензол

– *PX Plus* – процесс селективного диспрпорционирования толуола для получения бензола и смеси ксилолов с содержанием параксилола около 90%.

9.4. Формальдегид

9.4.1. Процесс под высоким давлением

Процесс под высоким давлением, который может быть интегрирован в существующие установки синтеза формальдегида для повышения производительности. Высокая степень конверсии позволяет исключить стадию выделения метанола дистилляцией и получать формальдегид с концентрацией вплоть до 57%.

Коммерчески разработана.

9.5. Фенол

9.5.1. Прямое окисление бензола

Описание

Прямое окисление бензола до фенола может быть активировано закисью азота, кислородом или воздухом.

Коммерчески разработана.

Процесс использует закись азота (N_2O) в качестве окисляющего агента. Реакция протекает в газовой фазе, приводя к образованию фенола и азота. Катализатор – модифицированные цеолиты, такие как V_2O_5/ MoO_5/ ZSM-5 и Fe_2O_3/ MoO_3/ ZSM-5.

Экономия по сравнению с существующими НДТ.

Прямое окисление бензола может осуществляться несколькими окисляющими агентами, но до сих пор ни один из вариантов не реализован в промышленном масштабе.

9.6. Оксид пропилена

9.6.1. Окисление пропилена гидропероксидом кумола

Описание

Процесс основан на эпоксидировании пропилена гидропероксидом кумола.

Коммерчески разработана.

Разработана технология получения пропиленоксида без сопутствующих продуктов, используя в качестве эпоксидирующего агента гидропероксид кумола (ГПК). ГПК получают окислением кумола воздухом. В результате эпокидирования пропилена в присутствии высокоактивного Ti-содержащего катализатора образуются пропиленоксид и кумиловый спирт (диметилфенилкрбинол). Образующийся кумиловый спирт гидрируют до кумола, который возвращают на стадию получения ГПК.

9.6.2. Окисление пероксидом водорода

Общая технологическая схема процесса окисления пропилена пероксидом водорода представлена на рис. 9.1

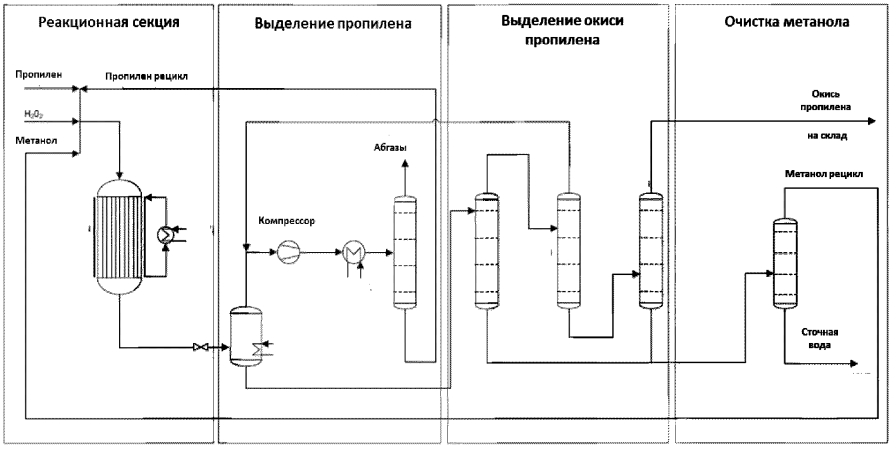


Рисунок 9.1 – Принципиальная технологическая схема получения оксида пропилена пероксидом водорода

В данной технологии в качестве окислителя используется пероксид водорода с концентрацией 50–70% мас.

Реакция пропилена и пероксида водорода протекает в водно-метанольной смеси с использованием реактора со стационарным слоем титано-силикалитного катализатора (типа TS-1). Процесс характеризуется мягкими условиями протекания с температурой ниже 100ºС, что обеспечивает минимальное образование побочных продуктов, и давлении около 30 бар.

Тепло, выделяющееся при высоко экзотермичной реакции, утилизируется за счет использования интегрированной системы охлаждения оборотной водой. Продуктовая смесь, содержащая в основном метанол, воду, окись пропилена и непрореагировавший пропилен, после реактора поступает в сепаратор, где разделяется на два потока.

Обогащенная пропиленом газовая фаза смешивается с возвратным потоком из колонны очистки окиси пропилена от легкокипящих продуктов, компримируется до давления более 30 бар, охлаждается и поступает в колонну выделения пропилена-рецикла. Абгазы с верха колонны направляются в топливную сеть, кубовый продукт – пропилен-рецикл – возвращается в реактор окисления.

Жидкая фаза из сепаратора поступает в секцию очистки окиси пропилена.

В колонне пред-ректификации происходит отгонка окиси пропилена с растворенным пропиленом от водно-метанольной смеси. Поток с верха колонны направляется в С3 стриппер, где происходит выделение оставшихся легких углеводородов от окиси пропилена. Углеводороды поступают на всас компрессора, а окись пропилена-сырец – в колонну очистки товарного продукта. Очищенная окись пропилена выводится на склад, кубовый продукт смешивается с кубовым продуктом колонны пред-ректификации и

направляется в колонну выделения метанола-рецикла. С верха колонны очищенный метанол направляется на смешение со свежим метанолом для приготовления реакционной шихты, сточные воды из куба колонны выводятся на узел очистки.

Усредненные нормы расхода используемого сырья, основных материалов и энергоресурсов на 1 т приведены в табл. 9.1

Таблица. 9.1 – Показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве окиси пропилена

Нормы расхода сырья и вспомогательных материалов		
Пропилен	кг/т	800
Пероксид водорода	кг/т	685
Электроэнергия	кВт*ч/т	1054
Пар	т/т	9,5
Оборотная вода	$м^3$/т	540

9.7. Пропиленгликоль

9.7.1. Некаталитическая гидратация окиси пропилена

Синтез осуществляется непрерывным методом в адиабатических или изотермических реакторах идеального вытеснения без использования катализаторов при температуре 120–200°С и давлении 1,0–2,0 МПа. Основным фактором для обеспечения максимального выхода ПГ является соотношение окись пропилена:вода, поэтому реакция проводится в значительном избытке воды.

На рис. 9.2 представлена общая технологическая схема процесса производства пропиленгликоля. Окись пропилена, свежая и рецикловая вода подаются в смеситель и далее поступают в реактор гидратации. Процесс экзотермический, поэтому наблюдается рост температуры на 20–30 °С на выходе из реактора. Водно-гликольная смесь после реактора направляется напрямую в секцию концентрирования.

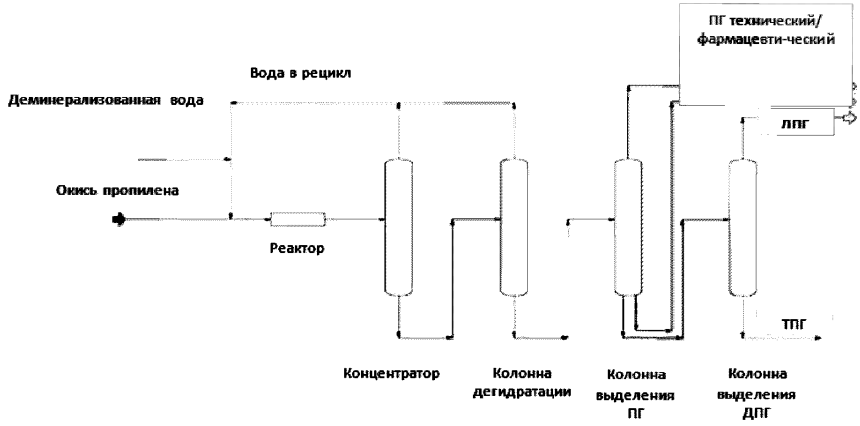


Рисунок 9.2 – Принципиальная технологическая схема получения пропиленгликоля

Секция концентрирования состоит из нескольких последовательно работающих при атмосферном давлении и вакууме выпарных аппаратов. Полученный при испарении технологический конденсат смешивается с потоком свежей деминерализованной воды и возвращается на стадию синтеза.

Смесь гликолей после концентрирования, содержащая до 20% воды, подается в секцию дистилляции.

Колонна осушки (дегидратации) предназначена для удаления остатков воды под вакуумом. Дистиллят колонны с примесью небольших количеств ПГ возвращается в процесс. Кубовый продукт (осушенная смесь гликолей) направляется в колонну выделения ПГ.

Колонна выделения ПГ обеспечивает получения товарного продукта как технического, так и фармацевтического качества. Дистиллят выводится в соответствующие емкости товарного парка. Кубовый продукт поступает в колонну выделения ДПГ.

Колонна выделения ДПГ работает под глубоким вакуумом. Товарный ДГП и кубовый продукт (ТПГ и тяжелые гликоли) направляются на склад.

Усредненные нормы расхода используемого сырья, основных материалов и энергоресурсов на 1 т приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2 – Достигнутые показатели потребления сырья и энергоресурсов при производстве пропиленгликоля

Нормы расхода сырья и вспомогательных материалов		
Окись пропилена	кг/т	947
ДПГ (образуется)	кг/т	111
ТПГ (образуется)	кг/т	10
Электроэнергия	кВт*ч/т	51
Пар	т/т	3,8
Оборотная вода	$м^3$/т	176

9.8. Бутиловые спирты

9.8.1. Технология получения бутиловых спиртов методом оксосинтеза на родиевой каталитической системе

Производство спиртов включает в себя три основных этапа:

– получение синтез-газа и водорода;

– получение альдегидов;

– получение спиртов.

Поточная схема процесса получения бутиловых спиртов оксосинтезом на родиевой каталитической системе приведена на рис. 9.3.

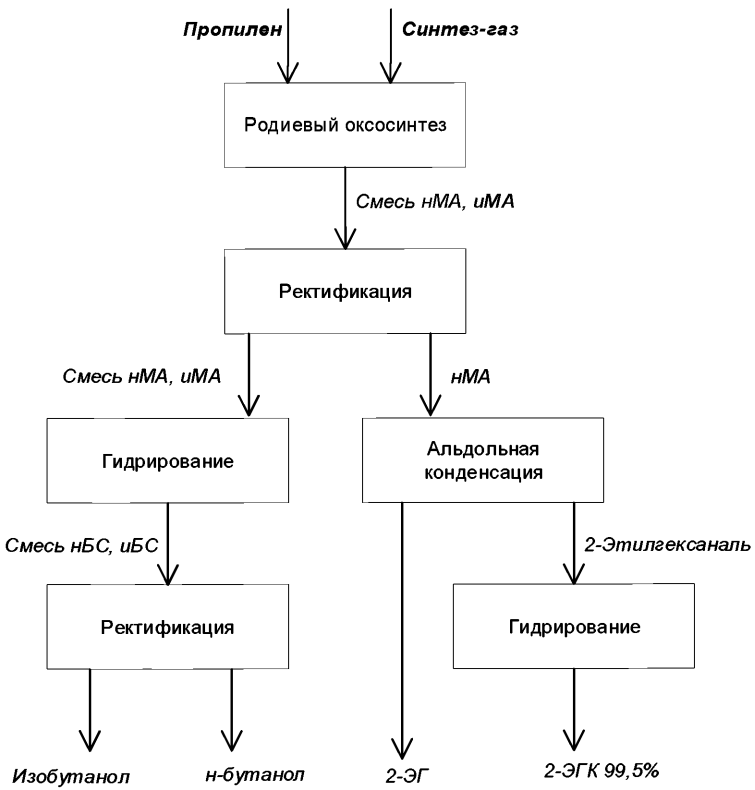


Рисунок 9.3 – Поточная схема получения бутиловых спиртов оксисинтезом на родиевой каталитической системе

Природный газ с водяным паром в заданном объемном соотношении направляется сырьевым потоком в реакционную печь. Парогазовая смесь поступает в реакционные трубы печи, заполненные катализатором. В трубах печи происходит процесс конверсии метана с водяным паром за счет тепла сгорания топливного газа.

После печи продукты конверсии очищают от диоксида углерода.

Очищенный от диоксида углерода пирогаз охлаждается и отделяется от влаги, после чего пирогаз разделяют на водород и смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ).

Масляные альдегиды получают путем реакции пропилена с окисью углерода и водорода. Основным продуктом являются нормальные масляные альдегиды с неразветвленной цепью. Но также образуется меньшее количество изомасляных альдегидов разветвленной цепью, пропана и различных продуктов самоконденсации альдегидов. Эти реакции протекают в присутствии гомогенного катализатора на основе родия. Ниже представлены основные реакции:

гидроформилирование пропилена в нормальный масляный альдегид (н-МА):

$CH_3\,CH\,CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3\,CH_2\,CH_2\,CHO$

гидроформилирование пропилена в изомасляный альдегид (изо-МА):

$CH_3\,CH\,CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3\,C\,(CH_3)\,HCHO$

гидроформилирование пропилена в пропан:

$CH_3\,CH\,CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3\,CH_2\,CH_3$

Полученная на стадии гидроформилирования смесь масляных альдегидов направляется на блок ректификации масляных альдегидов для разделения смеси на изомасляного (ИМА) и н-масляного (НМА) альдегидов.

Н-масляный альдегид служит сырьевым потоком для получения 2-этилгексанола и н-бутанола, изомасляный альдегид служит сырьевым потоком для получения изобутанола.

2-этилгексанол получают в две стадии. Первая стадия – альдольная конденсации н-масляного альдегида (НМА) в присутствии щелочи в 2-этилгексеналь. Вторая стадия - гидрирования 2-этилгексеналя в 2-этилгексанол с последующим разделением продуктов гидрирования на вакуумной ректификации.

Н-бутанол и изо-бутанол получают гидрированием н-масляного и изомасляного альдегидов в реакторах на катализаторе. Далее технические бутиловые спирты проходят стадию ректификации для получения готовой продукции н-бутанола и изобутанола.

Нормы расхода сырья и энергоресурсов при производстве бутиловых спиртов методом оксосинтеза на родиевой каталитической системе приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3 – Показатели потребления сырья, материалов и энергетических ресурсов при производстве бутиловых спиртов методом оксосинтеза на родиевой каталитической системе

Наименование	Единицы измерения	Расход	
		минимальный	максимальный
Пропилен	кг/т (альдегида)	630	699
Синтез-газ	$м^3$/т (альдегида)	660	800
Электроэнергия*	кВт·ч/т (альдегид+2ЭГ)	156	255
Расход пара*	Гкал/т (альдегид +2ЭГ)	1,34	1,5
*без учета стадии получения синтез-газа			

9.9.Дихлорэтан и винилхлорид

9.9.1. Альтернативные технологии

Исключение стадии оксихлорирования путем рекуперации Cl_2 из HCl.

Наибольшее количество побочных продуктов образуется на стадии оксихлорирования. Таким образом, использование только прямого хлорирования этилена является более выгодным с экологической точки зрения. Обычно Cl_2 из HCl получают по классическом процессу Дикона:

$$2HCl + 0{,}5O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O$$

В новом процессе в качестве окислителя используют нитрозилсерную кислоту ($HNSO_5$) при 4 ат и 260–320°С. Образование побочных продуктов снижается кардинально, приводя к повышению общего выхода до 98%. Выбросы снижаются практически до нуля.

Технология значительно снижает выбросы и сбросы. Хлор-содержащие отходы могут быть сожжены до HCl, который возвращается в процесс.

Однако процесс менее безопасен из-за использования Cl_2 под повышенным давлением. Рекуперация энергии от прямого хлорирования более затруднена, чем от оксихлорирования, из-за более низкой температуры процесса.

9.10. Капролактам

Развитие технологии получения капролактама может быть направлено на проведение газофазной перегруппировки Бекмана в присутствии твердокислотных катализаторов, таких как оксидные ванадий-фосфорные катализаторы, катализаторы на основе силикатита титана, цеолиты Y, SAPO-37, MFI; а также на модернизацию вспомогательных стадий, например, выпаривания сульфата аммония.

Также перспективными являются работы по решению проблемы утилизации жидких отходов. Рассматриваются методы их переработки с получением различных продуктов:

– получение аминоэфиров и адипиновой кислоты из кубовых остатков дистилляции;

– синтез сложных эфиров карбоновых кислот на основе водно-кислого и щелочного стоков, образующихся на стадии окисления циклогексана, с последующим выделением из реакционной системы пластификаторов (эфиров дикарбоновых кислот), а также легкой эфирной фракции и растворов солей.

Заключительные положения и рекомендации

При разработке справочника НДТ были использованы материалы, полученные от российских производителей основных органических химических веществ в ходе обмена информацией в 2019 году. Кроме того, составители справочника НДТ учитывали результаты отечественных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

Справочник НДТ содержит описание применяемых при производстве низших олефинов и диенов, ароматических соединений, кислородсодержащих органических соединений, дихлорэтана и винилхлорида технологий, использующихся в производстве и реализованных на территории Российской Федерации технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, водопотребление, повысить энергоэффективность, ресурсосбережение.

При разработке справочника НДТ был использован справочник Европейского союза по НДТ «Крупнотоннажное производство основных органических химикатов» (Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Large Volume Organic Chemical Industry).

Приложение А
(обязательное)
«Перечень маркерных веществ и технологических показателей»

А.1. Перечень маркерных веществ

Продукт/технология	Маркерные вещества	
	Для атмосферного воздуха	Для водных объектов
Этилен и пропилен	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Углеводороды предельные С1–С5 (исключая метан) Этилен Пропилен	Нефтепродукты ХПК pH
Пропилен дегидрированием пропана	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO)	Нефтепродукты ХПК
Изобутилен дегидрированием изобутана и изомеризацией н-бутиленов	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO). Изобутилен	Нефтепродукты ХПК pH
Изобутилен концентрированием	Изобутилен	Нефтепродукты ХПК pH
Бутадиен-1,3	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) 1,3-бутадиен (дивинил)	Нефтепродукты ХПК pH
Изопрен	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO). Углеводороды предельные С1–С5 (исключая метан)	ХПК pH
Бензол	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Бензол	Нефтепродукты ХПК pH
Этилбензол	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Бензол	Нефтепродукты ХПК pH
Стирол	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Этилбензол	Нефтепродукты ХПК pH

Продукт/технология	Маркерные вещества	
	Для атмосферного воздуха	Для водных объектов
Кумол алкилированием бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе	Углеводороды предельные С1–С5 (исключая метан) Бензол. Пропилен	Хлорид-анион (хлориды) БПКполн
Кумол алкилированием бензола пропиленом на цеолитном катализаторе		ХПК
α-метилстирол	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Изопропилбензол (кумол)	ХПК
Фенол Ацетон	Углеводороды предельные С1–С5 (исключая метан) Изопропилбензол (кумол)	ХПК Фенол
Метанол	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Метанол	Метанол (метиловый спирт)
Этанол	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Углеводороды предельные С1–С5 (исключая метан)	–
Оксид этилена	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Этилен	Нефтепродукты pH ХПК
Оксид пропилена	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO)	Нефтепродукты pH ХПК
Формальдегид	Формальдегид	pH ХПК
МТБЭ	Метил-трет-бутиловый эфир. Углеводороды предельные С1–С5 (исключая метан)	Нефтепродукты pH ХПК
МТАЭ	Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	pH ХПК
Бутиловые спирты методом оксосинтеза по нафтенатно-испарительной схеме и методом оксосинтеза на кобальтовой каталитической системе	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) CO Пропилен	Нефтепродукты pH ХПК
Бутиловые спирты методом альдольной конденсации ацетальдегида	Ацетальдегид	pH ХПК
2-этилгексанол	Спирт бутиловый. 2-этилгексанол	pH ХПК

Продукт/технология	Маркерные вещества	
	Для атмосферного воздуха	Для водных объектов
Акриловая кислота и ее эфиры (бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат)	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Акриловая кислота	ХПК Нефтепродукты
Дихлорэтан и винилхлорид (совместное производство)	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Хлористый водород (HCl)	Хлорид-анион (хлориды) 1,2-дихлорэтан
Дихлорэтан методом жидкофазного хлорирования этилена	Хлористый водород (HCl) Дихлорэтан	Хлорид-анион (хлориды) 1,2-дихлорэтан
Терефталиевая кислота	Углерода оксид (CO) Диметилбензол Уксусная кислота	pH ХПК
Диоктилтерефталат	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Спирт изооктиловый (2-этилгексанол)	Нефтепродукты ХПК pH
Акрилонитрил	Азота диоксид Углерода оксид (CO) Углеводороды предельные C1–C5 (исключая метан) Акрилонитрил Водород цианистый Серы диоксид	Хлорид-ион Сульфат–ион Нитрил акриловой кислоты
Метилацетат	Метанол. Метилацетат	ХПК
Бутилацетат	Спирт бутиловый Бутилацетат	ХПК
Винилацетат	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO)	pH ХПК
Капролактам	Азота диоксид Аммиак Бензол (для бензольной схемы) Фенол (для фенольной схемы)	Нитрит –анион Нитрат –анион Взвешенные вещества
Ацетилен	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO)	ХПК
Ацетальдегид	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO)	ХПК

Продукт/технология	Маркерные вещества	
	Для атмосферного воздуха	Для водных объектов
Уксусная кислота	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO)	ХПК
Малеиновый ангидрид	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO) Ангидрид малеиновый	ХПК Нефтепродукты
Меламин	Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x) Углерода оксид (CO)	Меламин

Технологические показатели

Таблица Б.2.1. – Технологические показатели НДТ для производства этилена

Технология Показатели	Пиролиз этановой и пропановой фракций	Пиролиз этанового, пропанового и н-бутанового сырья	Пиролиз этановой фракции, СУГ	Пиролиз СУГ, ШФЛУ, бензиновых фракций
	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т олефинов С2–С3, не более			
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,50	1,1	1,70	4,54
Углерода оксид (CO)	2,81	8,0	1,35	5,30
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	1,58	1,5	0,22	8,00
Этилен	4,07	0,4	0,63	1,33
Пропилен	0,0008	0,4	0,70	1,14
	Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т олефинов С2-С3, не более			
Нефтепродукты	0,0009	0*	7,8	0,33
ХПК	–	0*	12,1	9,0
pH, ед.	8,4–11,7	–	5,6–11,7	6,5–11,2
*Значения в случае использования бессточной технологии				
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем				

Таблица Б.2.2 – Технологические показатели НДТ для производства пропилена дегидрированием пропана (технология «Олефлекс»)

Технология	Работа печей на природном газе	Работа печей на этан-пропановой фракции
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т пропилена, не более		
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	9,20	18,98
Углерода оксид (CO)	1,48	2,21
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т пропилена, не более		
Нефтепродукты	0,030	
ХПК	0,68	
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица Б.2.3 – Технологические показатели НДТ для производства изобутилена

Технология	Каталитическое дегидрирование изобутана, работа установки на природном газе	Каталитическое дегидрирование изобутана, работа установки на этан-пропановой фракции	Изомеризация нормальных бутиленов в изобутилен
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т изобутилена, не более			
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	0,79	0,97	0,21
Углерода оксид (CO)	1,36	0,95	0,18
Изобутилен	0,53	0,14	0,031
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т изобутилена, не более			
Нефтепродукты	0,12		0,068
ХПК	6,9		1,36
pH, ед.	6,8–8,5		6,5–9,0
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица Б.2.4 – Технологические показатели НДТ для производства изобутилена концентрированием

Технология	Концентрирование изобутилена через триметилкарбинол	Экстрактивная ректификация с ацетонитрилом
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т изобутилена, не более		Загрязняющие вещества в выбросах кг/т α-бутилен-изобутиленовой фракции, не более
Изобутилен	2,19	0,084
Углеводороды предельные C1-C5 (исключая метан)	1,43	0,46
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т изобутилена, не более		
Нефтепродукты	0,13	–
ХПК	14	0,053
pH, ед.	5–9	–
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица Б.2.5 – Технологические показатели НДТ при производстве бутадиена-1,3

Технология	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ацетонитрилом	Экстрактивная ректификация бутадиена из фракции С4 пиролиза с ДМФА	Производство бутадиена одностадийным дегидрированием н-бутана под вакуумом		Процесс одностадийного вакуумного совместного дегидрирования нормального бутана и бутан-изобутана в бутадиен и изобутилен	Экстрактивная дистилляция из фракции С4 пиролиза с водным н-метилпирролидоном*
	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутадиена, не более		Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутадиена при работе на природном газе, не более	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутадиена при работе на этан-пропановой фракции, не более	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т, бутадиена и бутан-изобутиленовой фракции	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутадиена, не более
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	–	1,94	18,54	0,55	–
Углерода оксид (CO)	–	–	6,13	9,20	13,19	–
Бутадиен-1,3 (дивинил)	1,31	1,80	0,15	0,15	0,11	0,10
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т бутадиена, не более						
Нефтепродукты	0,11	–	0,12		0,0063	0,00*
ХПК	10,5	4,5	3,5		0,13	0,0*
pH, ед.	6,5–9,0	6,5–9,0	6,5–9,0		6,5–10,5	–
* Значения в случае использования бессточной технологии						
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.						

Таблица Б.2.6 – Технологические показатели НДТ при производстве изопрена

Технология	Двухстадийное дегидрирование изопентана (включая переработку фракции С5 пиролиза)	Двухстадийный синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД	«Одностадийный» синтез из изобутилена и формальдегида через ДМД	Изомеризация нормального пентана в изопентан
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т изопрена, не более				Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т изопентана, не более
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	8,59	0,99	0,097	0,12
Углерода оксид (CO)	5,02	9,07	0,15	0,10
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	3,81	0,58	0,081	3,57
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т изопрена, не более				Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т изопентана, не более
ХПК	11	607,1	30,0	0,009
pH, ед.	5,8–11,0	2,9–9,0	2,5–9,0	6,5–8,9
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем				

Таблица Б.2.7 – Технологические показатели НДТ для производства бензола

Технология	Гидродеалкилирование алкилбензолов	Гидродеалкилирование алкилбензолов с блоком экстракции ароматических соединений	Извлечение бензола методом экстрактивной ректификации бензола каменноугольного / бензола пироконденсата
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бензола, не более			
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,01	0,95	–
Углерода оксид (CO)	0,90	0,65	–
Бензол	0,23	0,55	0,21
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т бензола, не более			
Нефтепродукты	0,97	0,5	18
ХПК	9,7	5,0	27,5
pH, ед.	8,5–9,9	8,0–10,0	6,0–8,5
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица Б.2.8 – Технологические показатели НДТ для производства этилбензола

Технология	Алкилирование бензола этиленом на алюмохлоридном катализаторе	Алкилирование бензола этиленом на цеолитном катализаторе
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т этилбензола, не более		
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	–	0,25
Углерода оксид (CO)	–	0,11
Бензол	0,15	0,16
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т этилбензола, не более		
Нефтепродукты	–	0,011
ХПК	0,15	0,017
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица Б.2.9 – Технологические показатели НДТ для производства стирола

Технология	Дегидрирование этилбензола	Технология совместного получения пропиленоксида и стирола
	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т стирола, не более	Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т стирола и пропиленоксида, не более
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,28	0,34
Углерода оксид (CO)	0,40	1,29
Этилбензол	0,083	0,38
Загрязняющие вещества в сбросах, г/т		
Нефтепродукты	0,022	–
ХПК	1,67	5,97
pH, ед.	6,5–10	6,5–10
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица Б.2.10 – Технологические показатели НДТ для производства кумола

Технология	Алкилирование бензола пропиленом на алюмохлоридном катализаторе	Алкилирование бензола пропиленом на цеолитном катализаторе
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т кумола, не более		
Углеводороды предельные C1-C5 (исключая метан)	3,33	0,014
Бензол	2,16	0,066
Пропилен	0,84	0,019
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т кумола, не более		
Хлорид-анион (хлориды)	3,61	–
БПКполн.	0,18	–
ХПК	–	0,0011
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица Б.2.11 – Технологические показатели НДТ для производства α-метилстирола

Технология	Дегидрирование изопропилбензола
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т α-метилстирола, не более	
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	0,030
Углерода оксид (CO)	0,17
Изопропилбензол (кумол)	0,36
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т α-метилстирола, не более	
ХПК	1,73
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица Б.2.12 – Технологические показатели НДТ для производства фенола и ацетона

Технология	Производство фенола, ацетона и альфаметилстирола кумольным методом
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т фенола и ацетона, не более	
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	0,97
Изопропилбензол (кумол)	0,22
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т фенола и ацетона, не более	
ХПК	8,17
Фенол	0,052

Таблица Б.2.13 – Технологические показатели НДТ для производства метанола

Технология	Исходное сырье: природный газ*	Исходное сырье: синтез-газ
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т метанола, не более		
Азота диоксид и азота оксид суммарно (NO_x)	1,6	-
Углерода оксид (CO)	0,68	0,6
Метанол	0,16	0,18
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т метанола, не более		
Метанол	4,7	–
ХПК	–	7,45
*) В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.		

Таблица Б.2.14 – Технологические показатели НДТ для производства формальдегида

Технология	Технология получения формальдегида на серебряных катализаторах	Технология получения формальдегида на железо-молибденовых катализаторах
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т формальдегида, не более		
Формальдегид	0,016	0,009
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем		

Таблица Б.2.15 – Технологические показатели НДТ выбросов и сбросов при совместном производстве окиси этилена и гликолей

Технология	Совместное производство ОЭиГ
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т оксида этилена эквивалентного, не более	
NO_x	0,23
Углерода оксид (CO)	0,88
Этилен	0,90
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т оксида этилена эквивалентного, не более	
ХПК	256
pH, ед.	6–9
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица Б.2.16 – Технологические показатели НДТ выбросов и сбросов при производстве оксида этилена

Технология	Получение ОЭ окислением этилена чистым кислородом
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т оксида этилена, не более	
NO_x	0,08
Углерода оксид (CO)	0,48
Этилен	0,41
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/ т оксида этилена, не более	
ХПК	0,086
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица Б.2.17 – Технологические показатели НДТ выбросов и сбросов при производстве гликолей

Технология	Некаталитическая гидратация ОЭ
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т этиленгликоля, не более	
Этиленгликоль	0,23
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т этиленгликоля, не более	
ХПК	0,45
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица Б.2.18 – Технологические показатели НДТ при производстве метил-трет-бутилового эфира

Показатели	Производство МТБЭ
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т МТБЭ, не более	
Метил-трет-бутиловый эфир	0,09
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	0,39
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т МТБЭ, не более	
Нефтепродукты	0,27
ХПК	1,4
pH, ед.	6,0–9,0
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.	

Таблица Б.2.19 – Технологические показатели НДТ при производстве МТАЭ и МВАЭ

Технология	Синтез МТАЭ с использованием РРК	Синтез МТАЭ без использования РРК	Синтез МВАЭ без использования РРК
Загрязняющие вещества в выбросах, г/т, не более			
Углеводороды предельные С1-С5 (исключая метан)	2489	—	3600
Загрязняющие вещества в сбросах, г/т			
ХПК	—	25	157
pH, ед.	—	—	6,5-11,0

Таблица Б.2.20 – Технологические показатели НДТ выбросов и сбросов при производстве бутиловых спиртов

Технология	Получение бутиловых спиртов по кобальтовой технологии*	Получение бутиловых спиртов по нафтенатно-испарительной схеме*	Получение бутиловых спиртов методом альдольной конденсации ацетальдегида
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутиловых спиртов, не более			
NOx	2,08	0,36	–
Углерода оксид (CO)	1,33	1,56	–
Пропилен	0,77	0,002	–
Ацетальдегид	–	–	0,54
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т бутиловых спиртов, не более			
pH, ед.	7,1–10,5	–	
ХПК	11	0,92	267
Нефтепродукты	–	0,08	–
*) В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем			

Таблица Б.2.21 – Технологические показатели НДТ при производстве 2-этилгексанола

Технология	Гидрирование 2-этилгексеналя
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т 2-этилгексанола, не более	
Спирт бутиловый	0,03
2-этилгексанол	0,06
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т 2-этилгексанола, не более	
ХПК	7,45
pH, ед.	7,1–10,5
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица Б.2.22 – Технологические показатели НДТ эмиссий в окружающую среду при совместном производстве акриловой кислоты и эфиров акриловой кислоты (бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат)

Показатели	Технология: Акриловая кислота и эфиры акриловой кислоты
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т суммарной продукции (акриловая кислота полимерная, бутилакрилат, метилакрилат, этилакрилат и 2-этилгексилакрилат), не более	
NO_x	1,34
Углерода оксид (CO)	0,7
Кислота акриловая	0,45
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица Б.2.23 – Технологические показатели НДТ для производства терефталевой кислоты

Показатели	Технология: жидкофазное каталитическое окисление параксилола кислородом воздуха
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т терефталевой кислоты, не более	
Углерода оксид (CO)	6,35
Диметилбензол	0,2
Уксусная кислота	0,31
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т терефталевой кислоты, не более	
ХПК	217
pH, ед.	6,0–11,0
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица Б.2.24 – Технологические показатели НДТ для производства диоктилтерефталата

Показатели	Производство диоктилтерефталата
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т диоктилтерефталата, не более	
NO_x	0,23
Углерода оксид (CO)	0,11
Спирт изооктиловый (2-этилгексанол)	0,10
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т диоктилтерефталата, не более	
ХПК	12
pH, ед.	9,0–13,5
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Таблица Б.2.25 – Технологические показатели НДТ для совместного производства винилхлорида мономера и дихлорэтана

Показатели	Сбалансированный по хлору двухстадийный метод (СХМЭ)
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т винилхлорида, не более (для совместного производства дихлорэтана и винилхлорида)	
NOx	1,68
Углерода оксид (CO)	0,29
Хлористый водород	0,46
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т винилхлорида, не более	
Хлорид-анион (хлориды)	6,82
1,2-Дихлорэтан	2,43
В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем.	

Таблица Б.2.26 – Технологические показатели НДТ для производства дихлорэтана

Показатели	Жидкофазное хлорирование этилена
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т дихлорэтана, не более	
1,2-Дихлорэтан	1,2
Хлористый водород	0,063
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т дихлорэатана, не более	
Хлорид-анион (хлориды)	0,02
1,2-Дихлорэтан	0,08

Таблица Б.2.27 – Технологические показатели НДТ для производства метилацетата

Технология	Этерификация уксусной кислоты
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т метилацетата, не более	
Метанол	0,008
Метилацетат	0,06
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т метилацетата, не более	
ХПК	91,8

Таблица Б.2.28 – Технологические показатели НДТ для производства бутилацетата

Технология	Этерификация между уксусной кислотой и н-бутиловым спиртом
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т бутилацетата, не более	
Спирт бутиловый	0,07
Бутилацетат	0,26
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/ т бутилацетата, не более	
ХПК	8,2

Таблица Б.2.29 – Технологические показатели НДТ для производства винилацетата

Технология получения	Синтез винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода	Синтез винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т винилацетата, не более		
NOx	1,44	1,14
Углерода оксид (CO)	3,6	6,3
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т винилацетата, не более		
pH, ед.	6,5–8,5	–
ХПК	–	109,1

Таблица Б.2.30 – Технологические показатели НДТ для производства нитрила акриловой кислоты методом окислительного аммонолиза пропилена во взвешенном слое катализатора с последующим разделением продуктов реакции

Показатели	Значение
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т нитрила акриловой кислоты, не более	
NO_x	2,67
Углерода оксид (CO)	28,1
Пропилен	13,7
Водород цианистый	0,077
Серы диоксид	13,86
Акрилонитрил	0,29
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т нитрила акриловой кислоты, не более	
Сульфат-ион	10,08
Нитрил акриловой кислоты	1,03

Таблица Б.2.31 – Технологические показатели НДТ для производства капролактама

Показатели	Значение
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т капролактама, не более	
NO_x	4,75
Аммиак	1,26
Бензол (для бензольной схемы)	1,75
Фенол (для фенольной схемы)	0,21
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т капролактама, не более	
Нитрат–анион	18,1
Нитрит–анион	1,262
Взвешенные вещества	7,9

Таблица Б.2.32 – Технологические показатели НДТ для производства меламина

Технология получения	Производство меламина под низким давлением с использованием псевдоожиженного слоя катализатора
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т меламина, не более	
NOx	3,19
Углерода оксид (CO)	0,27
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т меламина, не более	
Меламин	0,2

Таблица Б.2.33 – Технологические показатели НДТ для производства ацетилена

Технология получения	Термоокислительный пиролиз метана природного газа
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т ацетилена, не более	
NOx	4,92
Углерода оксид (CO)	25,1
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т ацетилена, не более	
ХПК	2,33

Таблица Б.2.34 – Технологические показатели НДТ для производства ацетальдегида

Технология получения	Парофазная гидратация ацетилена на кадмий-кальцийфосфатном катализаторе
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т ацетальдегида, не более	
NOx	0,52
Углерода оксид (CO)	5,24
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т ацетальдегида, не более	
ХПК	163,6

Таблица Б.2.35 – Технологические показатели НДТ для производства уксусной кислоты

Технология получения	Взаимодействие оксида углерода и метанола
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т уксусной кислоты, не более	
NOx	0,45
Углерода оксид (CO)	0,56
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т уксусной кислоты, не более	
ХПК	3,8

Таблица Б.2.36 – Технологические показатели НДТ для производства малеинового ангидрида

Технология получения	Получение малеинового ангидрида окислением н-бутана
Загрязняющие вещества в выбросах, кг/т малеинового ангидрида, не более	
NOx	4,0
Углерода оксид (CO)	2,5
Ангидрид малеиновый	1,5
Загрязняющие вещества в сбросах, кг/т малеинового ангидрида, не более	
ХПК	0*
Нефтепродукты	0*
* для бессточной технологии В периметр технологии не включены источники выбросов от парков хранения исходного сырья и готовой продукции, сливо-наливных эстакад, а также от факельных систем	

Приложение В
(обязательное)
Перечень НДТ

Номер НДТ	Наименование НДТ
НДТ 1	Повышение экологической результативности (эффективности) путем внедрения и поддержания системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО 14001[2] или ISO 14001[1], или применение инструментов СЭМ
НДТ 2	Ограничение выбросов продуктов сгорания в атмосферный воздух путем оптимизации процесса сжигания топлива и сдувок
НДТ 3	Сбор и использование побочных газообразных продуктов, сдувок, не находящих применение в качестве сырьевых компонентов в качестве топлива
НДТ 4	Повышение эффективности использования побочных продуктов процессов и производств
НДТ 5	Применение электрофильтров с эффективностью очистки от пыли не менее 80%
НДТ 6	Применение скрубберов мокрой очистки
НДТ 7	Применение скрубберов масляной очистки
НДТ 8	Применение циклонов (в случае двухступенчатой очистки газов от пыли)
НДТ 9	Предотвращение или снижение неорганизованных выбросов загрязняющих веществ в воздух путем соблюдения требований технологических регламентов и режимов, а также надлежащего технического обслуживания оборудования
НДТ 10	Мониторинг выбросов маркерных загрязняющих веществ в воздух в соответствии с установленными требованиями
НДТ 11	Восстановление и термическое разложение оксидов азота, содержащихся в хвостовых газах, до азота в пламени водорода
НДТ 12	Применение каталитической очистки газов от монооксида углерода и паров органических соединений
НДТ 13	Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем
НДТ 14	Соблюдение требований, установленных для сброса сточных вод в централизованные системы водоотведения (для организаций, передающих сточные воды на очистку с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов)
НДТ 15	Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях
НДТ 16	Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружений
НДТ 17	Применение механических, обратноосмотических методов, озонаторов, адсорбционных фильтров при очистке солесодержащих сточных вод
НДТ 18	Выпаривание солесодержащих и щелочных стоков
НДТ 19	Термическое обезвреживание вод, содержащих органические и минеральные вещества, очистка от которых другими методами невозможна или неэффективна
НДТ 20	Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями
НДТ 21	Увеличение времени работы катализаторов
НДТ 22	Учет методов повышения энергоэффективности, изложенных в ИТС 48
НДТ 23	Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования тепла отходящих и/или реакционных, контактных газов

[2] Соответствие систем менеджмента указанным стандартам не означает ее обязательную сертификацию.

Приложение Г
(обязательное)

Энергоэффективность

Г.1. Краткая характеристика отрасли с точки зрения ресурсо- и энергопотребления

Промышленность по производству органических химических веществ характеризуется высоким энергопотреблением. При этом значительная часть от общего потребления энергетических ресурсов расходуется на производство.

Г.2. Основные технологические процессы, связанные с использованием энергии

Технологические процессы, связанные с производством низших олефинов и диенов, ароматических соединений, кислородсодержащих органических соединений, дихлорэтана и винилхлорида, описаны в соответствующих разделах справочника НДТ.

Г.3. Уровни потребления

Информация об уровнях потребления энергии для основных технологических процессов приведена в разделах 2–7 (таблицы 2.1.1, 2.2.2, 2.3.1, 2.3.3, 2.4.7, 2.5.1, 3.1.1, 3.2.1, 3.3.1, 3.6.1, 4.2.2, 4.3.1. 4.3.2, 4.5.1, 4.6.1, 4.7.1, 4.8.2, 4.8.4, 4.9.1, 4.9.2, 4.9.3, 4.9.4, 4.10.1, 5.1, 6.1, 6.2.1).

Г.4. Наилучшие доступные технологии, направленные на повышение энергоэффективности и оптимизацию и сокращение ресурсопотребления

НДТ 21. Увеличение времени работы катализаторов: применение одного из или комбинации следующих методов:

– обоснование выбора оптимального катализатора;

– предотвращение дезактивации катализатора;

– контроль показателей работы катализатора.

НДТ 22. Учет методов повышения энергоэффективности, изложенных в ИТС 48.

НДТ 23. Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования тепла отходящих и/или реакционных, контактных газов.

Приложение Д

(обязательное)

Заключение по наилучшим доступным технологиям

Область применения

Настоящее Заключение НДТ распространяется на следующие основные виды деятельности:

— производство низших олефиновых и диеновых углеводородов, в частности, производство этилена, пропилена, изобутилена, бутадиена и изопрена;

– производство ароматических соединений, в частности, бензола, этилбензола, изопропилбензола, стирола, α-метилстирола;

– производство кислородсодержащих соединений, в частности, производство метанола, этанола, бутиловых спиртов, 2-этилгексанола, фенола и ацетона, оксидов этилена и пропилена, этиленгликолей, формальдегида, метил-третбутилового и метил-трет-амилового эфиров, терефталевой и акриловой кислот и их эфиров;

– производство хлорсодержащих органических веществ, в частности, производство дихлорэтана и винилхлорида;

– производство азотсодержащих органических веществ, в частности, производство ацетатов, нитрила акриловой кислоты, аминов, меламина, капролактама.

Заключения НДТ также распространяется на процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать влияние на объемы эмиссий и (или) масштабы загрязнения окружающей среды:

– хранение и подготовку сырья;

– методы предотвращения и сокращения эмиссий, образования и размещения отходов.

Дополнительные виды деятельности и соответствующие им справочники НДТ приведены в табл. Д.1.

Таблица Д.1 – Дополнительные виды деятельности и соответствующие им справочники НДТ

Вид деятельности	Наименование соответствующего справочника НДТ
Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух	Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях ИТС 22-2016
Очистка и утилизация сточных вод	Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров) выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях – ИТС 8-2015
Утилизация и обезвреживание отходов	Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов)) – ИТС 15-2016
Размещение отходов	Размещение отходов производства и потребления – ИТС 17-2016
Хранение и складирование товаров (материалов)	Сокращение выбросов загрязняющих веществ, сбросов загрязняющих веществ при хранении и складировании товаров (грузов) – ИТС 46-2017
Системы охлаждения	Промышленные системы охлаждения – ИТС 20-2016
Использование энергии и энергоресурсов	Повышение энергетической эффективности при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности – ИТС 48-2017
Обращение со сточными водами и выбросами	Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности – ИТС 47-2017
Осуществление производственного экологического контроля	Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения – ИТС 22-2016
Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения	Очистка сточных вод с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов – ИТС 10-2015

Сфера распространения настоящего Заключения НДТ приведена в табл. Д.2.

Таблица Д.2 – Сфера распространения ИТС НДТ

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034–2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
		Производство прочих основных органических химических веществ	20.14
		Производство углеводородов и их производных	20.14.1
20.14.11	Углеводороды ациклические		
20.14.11.120	Углеводороды ациклические ненасыщенные		
20.14.11.121	Этилен		
20.14.11.122	Пропен (пропилен)		
20.14.11.123	Бутен (бутилен) и его изомеры		
20.14.11.124	Бутадиен-1,3		
20.14.11.125	Изопрен		
20.14.11.126	Ацетилен		
20.14.11.129	Изобутилен-ректификат		
20.14.12	Углеводороды циклические		
20.14.12.130	Бензолы		
20.14.12.160	Стирол		
20.14.12.170	Этилбензолы		
20.14.12.180	Кумол		
20.14.13	Производные ациклических углеводородов хлорированные		
20.14.22	Спирты одноатомные		
20.14.22.111	Спирт метиловый (метанол)		
20.14.22.114	Спирт н-бутиловый (бутан-1-ол)		
20.14.23	Диолы, спирты многоатомные, спирты циклические и их производные		
20.14.23.111	Этиленгликоль (этандиол)		
20.14.23.112	Пропиленгликоль (пропан-1,2-диол)		
20.14.24	Фенолы, фенолоспирты и их производные		
20.14.24.110	Фенолы		
		Производство промышленных монокарбоновых жирных кислот, карбоновых кислот и их производных	20.14.3
20.14.32	Кислоты насыщенные ациклические монокарбоновые и их производные		

Окончание таблицы Д.2

ОКПД 2	Наименование продукции по ОК 034–2014 (ОКПД)	Наименование вида деятельности по ОКВЭД 2	ОКВЭД 2
20.14.32.121	Кислота уксусная		
20.14.32.123	Эфиры уксусной кислоты сложные		
20.14.33	Кислоты ненасыщенные монокарбоновые, циклоалкановые, циклоалкеновые или циклотерпеновые ациклические поликарбоновые и производные этих соединений		
20.14.33.110	Кислота акриловая, ее соли и сложные эфиры		
20.14.34	Кислоты поликарбоновые ароматические и кислоты карбоновые с дополнительными кислородсодержащими функциональными группами, их производные, кроме кислоты салициловой и ее солей		
20.14.34.121	Кислота терефталевая		
20.14.34.129	Соли терефталевой кислоты прочие		
20.14.51	Соединения сераорганические и прочие соединения элементоорганические		
20.14.51.190	Соединения элементоорганические прочие		
20.14.52	Соединения гетероциклические, не включенные в другие группировки; кислоты нуклеиновые и их соли		
20.14.52.110	Соединения гетероциклические, не включенные в другие группировки		
20.14.61	Соединения с альдегидной функциональной группой		

1. Наилучшие доступные технологии

НДТ 1. Повышение экологической результативности (эффективности) путем внедрения и поддержания системы экологического менеджмента (СЭМ), соответствующей требованиям ГОСТ Р ИСО 14001 или ISO 14001, или применение инструментов СЭМ.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам.

НДТ 2. Ограничение выбросов продуктов сгорания в атмосферный воздух путем оптимизации процесса сжигания топлива и сдувок.

НДТ 3. Сбор и использование побочных газообразных продуктов, сдувок, не находящих применение в качестве сырьевых компонентов в качестве топлива.

НДТ 4. Повышение эффективности использования побочных продуктов процессов и производств.

НДТ 5. Применение электрофильтров с эффективностью очистки от пыли не менее 80%.

НДТ 6. Применение скрубберов мокрой очистки.

НДТ 7. Применение скрубберов масляной очистки.

НДТ 8. Применение циклонов (в случае двухступенчатой очистки газов от пыли).

НДТ 9. Предотвращение или снижение неорганизованных выбросов загрязняющих веществ в воздух путем соблюдения требований технологических регламентов и режимов, а также надлежащего технического обслуживания оборудования.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам.

НДТ 10. Мониторинг выбросов маркерных загрязняющих веществ в воздух в соответствии с установленными требованиями.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам.

НДТ 11. Восстановление и термическое разложение оксидов азота, содержащихся в хвостовых газах, до азота в пламени водорода.

См. п. 6.3.1.

НДТ 12. Применение каталитической очистки газов от монооксида углерода и паров органических соединений.

См. п.п. 3.3.1.2, 4.4.1.1, 4.10.1, 6.3.1.

НДТ 13. Оптимизация процессов водопотребления и организация водооборотных систем.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам

НДТ 14. Соблюдение требований, установленных для сброса сточных вод в централизованные системы водоотведения (для организаций, передающих сточные воды на очистку с использованием централизованных систем водоотведения поселений, городских округов).

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам.

НДТ 15. Обеспечение надлежащей очистки сточных вод на собственных очистных сооружениях.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам.

НДТ 16. Сброс сточных вод в заводскую канализационную сеть с последующей очисткой на собственных центральных очистных сооружениях.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам.

НДТ 17. Применение механических, обратноосмотических методов, озонаторов, адсорбционных фильтров при очистке солесодержащих сточных вод.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам, в которых образуются солесодержащие сточные воды

НДТ 18. Выпаривание солесодержащих и щелочных стоков.

НДТ 19. Термическое обезвреживание вод, содержащих органические и минеральные вещества, очистка от которых другими методами невозможна или неэффективна.

См. п.п. 2.1.1, 2.1.2, 4.5.1, 4.8.1, 4.14.2, 4.12.3, 6.1.1, 6.3.1.

НДТ 20. Оптимизация системы обращения с отходами в соответствии с установленными требованиями.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам.

НДТ 21. Увеличение времени работы катализаторов.

Применимо ко всем описанным в справочнике каталитическим процессам

НДТ 22. Учет методов повышения энергоэффективности, изложенных в ИТС 48.

Применимо ко всем описанным в справочнике процессам.

НДТ 23. Снижение потребления энергоресурсов (тепла или пара) путем использования тепла отходящих и/или реакционных, контактных газов.

См. п. 2.3.1.1, 2.3.1.2, 2.4.1.2, 3.3.1.1, 4.9.1, 4.14.1, 4.15.1.

2. Производственно-экологический контроль

Таблица 2.1 – Методы контроля технологических показателей для выбросов

Измеряемые показатели	Метод контроля (непрерывный с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Метод измерения
NO_x	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Фотоколориметрический Ионная хроматография Газохроматографический Линейно-колористический
Углерода оксид (CO)	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический Метод реакционной хроматографии Метод недисперсионной инфракрасной спектрометрии Линейно-колористический метод

Продолжение таблицы 2.1

Измеряемые показатели	Метод контроля (непрерывный с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Метод измерения
Углеводороды предельные С1-С-5 (исключая метан)	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Этилен	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газообъемный метод Газохроматографический
Пропилен	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический Фотометрический
Изобутилен	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газовая хроматография
1,3-бутадиен (дивинил)	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический Метод капиллярной газовой хроматографии
Бензол	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Этилбензол	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Изопропилбензол (кумол)	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Метанол	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический Метод капиллярной газожидкостной хроматографии Фотометрический
Формальдегид	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Метил-трет-бутиловый эфир	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Спирт бутиловый	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
2-этилгексанол	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Акриловая кислота	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический

Окончание таблицы 2.1

Измеряемые показатели	Метод контроля (непрерывный с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Метод измерения
HCl	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический
Дихлорэтан	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Диметилбензол	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Уксусная кислота	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Спирт изооктиловый	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Акрилонитрил	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Водород цианистый	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический
Серы диоксид	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотоколориметрический Фотометрический Линейно-колористический метод Ультрафиолетовый флуоресцентный
Метилацетат	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Бутилацетат	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Фенол	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический

Таблица 2.2 – Методы контроля технологических показателей для сбросов

Измеряемые показатели	Метод контроля (непрерывный с применением систем автоматического контроля, периодический, расчетный метод)	Методика измерения
Нефтепродукты	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический Гравиметрический ИК-спектрометрический
ХПК	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Титриметрический (бихроматный) Фотометрический Спектрофотометрический
pH	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Потенциометрический метод
БПКполн.	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Манометрический Амперометрический Титриметрический
Фенол	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Хромато-масс-спектрометрия
Хлорид-ион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Ионная хроматография Фотометрический Титриметрический (меркуриметрический)
Сульфат-ион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Потенциометрический Ионная хроматография
Нитрил акриловой кислоты	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Винилацетат	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газохроматографический
Ацетальдегид	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Газожидкостная хроматография
Нитрит-анион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Фотоколориметрический Ионная хроматография
Нитрат-анион	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Ионная хроматография
Взвешенные вещества	В соответствии с программой производственного экологического контроля	Фотометрический Гравиметрический Фотоколориметрический

Библиография

1. Адельсон, С. В. Технология нефтехимического синтеза / С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова, Л. М. Паушкин. – М.: Химия, 1985.
2. ГОСТ Р 56828.13-2016 Наилучшие доступные технологии. Формат описания технологий.
3. ГОСТ Р 56828.14-2016 Наилучшие доступные технологии. Структура информационно-технического справочника.
4. ГОСТ Р 56828.15-2016 Наилучшие доступные технологии. Термины и определения.
5. Лебедев, Н. Н. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. – Изд. 4-е. – М.: Химия, 1988. – 376 с.
6. О порядке определения технологии в качестве наилучшей доступной технологии, а также разработки, актуализации и опубликования информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям: Постановление Правительства РФ от 23 декабря 2014 г. № 1458 (с изм. и доп.)
7. Об охране окружающей среды: Федеральный закон от 10 января 2002 года № 7-ФЗ
8. Об утверждении методических рекомендаций по определению технологии в качестве наилучшей доступной технологии: Приказ Минпромторга России от 23 августа 2019 г. № 3134
9. Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды: Распоряжение Правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-р (с изм. и доп.)
10. Об утверждении перечня областей применения наилучших доступных технологий: Распоряжение Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2014 года № 2674-р (с изм. на 24 мая 2018 г.)
11. Об утверждении Порядка сбора данных, необходимых для разработки информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям и анализа приоритетных проблем отрасли: Приказ Минпромторга России от 18 апреля 2017 г. № 1234
12. Об утверждении поэтапного графика актуализации информационно-технических справочников по наилучшим доступным технологиям: Распоряжение Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. № 866-р
13. Платэ, Н. А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие для техн. Вузов / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука: Наука/Интерпериодика, 2002. – 696 с.
14. Фомин, Г. С. Нефть и нефтепродукты. Энциклопедия международных стандартов / Г. С. Фомин, О. Н. Фомина. – М.: Протектор, 2006.
15. Шелдон, Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа / Р. А. Шелдон. – М.: Химия, 1986. – 240 с.
16. ISO 14001:2015 Системы экологического менеджмента. Требования и руководство применению.

gost.e-ecolog.ru