

УДК 661.7

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЦИРКУЛИРУЮЩЕГО РАСТВОРА МЕДНОАММИАЧНОГО, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ БУТАДИЕНА

О.К. Шурупов, аспирант,
Ф.Б. Шевляков, к.т.н., доцент

Уфимский государственный нефтяной технический университет
г.Уфа

Бутадиен-1,3 (далее бутадиен) является одним из основных диеновых мономеров для производства синтетических каучуков и термоэластопластов. Одним из промышленных способов выделения бутадиена из бутадиенсодержащих фракций является хемосорбция с использованием водно-аммиачного раствора ацетата одновалентной меди (МАР) [1].

В составе медно-аммиачного комплекса одновалентной меди в растворе присутствуют соединения двухвалентной меди, которые находятся в равновесии: $2\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$. Превышение равновесной концентрации закисной меди или уменьшение концентрации аммиака приводит к смещению равновесия вправо. Нарушение равновесия ионов одно- и двух валентной меди в растворе приводит к выпадению металлической меди по реакции диспропорционирования одновалентной меди $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$, что является одним из недостатков технологии выделения бутадиена хемосорбцией в промышленных условиях.

Выпадение металлической меди на технологическом оборудовании, приводит к изменению состава МАР и снижению его сорбционной емкости, уменьшению производительности процесса, коррозии оборудования.

Процесс хемосорбции–десорбции проводится в широком температурном диапазоне: охлаждение циркулирующего МАР перед хемосорбцией осуществляется до минус 14 °С, а десорбцию насыщенного МАР проводят при нагревании до плюс 96 °С, что так же способствует к смещению химического равновесия между ионами меди с разной степенью окисления.

Проблема контроля и управления за качеством МАР, заключается в том, что установленный нормируемый предел концентрации аммиака и значения рН не полностью характеризуют стабильность МАР с различным содержанием одно- и двухвалентной меди. В связи с этим проводился подбор метода контроля показателя МАР, определяющего равновесные концентрации компонентов, и способа их обеспечения.

Из данных литературы [2], полученных в лабораторных условиях следует, что при значениях окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) МАР больших 550 мВ возрастают потери аммиака из раствора на стадии десорбции за счет уноса с углеводородами. При значениях ОВП МАР меньших 400 мВ начинается разложение раствора с выпадением металлической меди.

Определяющим фактором, обеспечивающий ОВП на уровне 400÷550 мВ циркулирующего МАР является содержание аммиака. Влияние концентрации

аммиака на значение ОВП МАР в условиях производства подбирали опытным путем. На первом этапе испытания в систему циркулирующего МАР объемом 600 м³ было введено 10 м³ аммиака за 0,5 часа [3].

При увеличении аммиака происходит спад уровня ОВП с 405 до 385 мВ, который свидетельствует о неравномерном распределении аммиака в системе хемосорбции. Отсутствие корреляции показателя ОВП от концентрации аммиака связано с низкой стабильностью раствора МАР, т.к. ОВП находился на уровне < 400 мВ (область выпадения меди).

Увеличение концентрации одновалентной меди до 2,96 г-моль/дм³ произошел в период ввода аммиака, но из-за нахождения МАР в области низкой стабильности (<400 мВ), концентрация одновалентной меди в следующий период снизилась на 0,23 г-моль/дм³.

Увеличение концентрации общей меди $\Sigma Cu_{\text{общ}} = [Cu^{2+} + Cu^+]$ в период ввода аммиака может свидетельствовать о присутствии значительного количества металлической меди, отложившейся ранее на поверхности технологического оборудования системы хемосорбции. В результате чего в этот период стало возможным смещение равновесия: $Cu^{2+} + Cu^0 \rightarrow 2Cu^+$. Снижение значений показателя ОВП и концентрации общей меди является следствием протекания реакции в обратном направлении $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu^0$. Как следует из приведенной полуреакции в этот период в МАР должно происходить накопление ионов двухвалентной меди. Это отражается незначительным ростом концентрации Cu^{2+} с 0,20 до 0,27 г-моль/дм³.

На втором этапе испытания в систему циркулирующего МАР было введено 10 м³ аммиака в течение 3 часов. Анализ концентрации аммиака показал стабилизацию значений в пределах 12,0÷12,5 г-моль/дм³. Более равномерное распределение аммиака способствовало увеличению ОВП до пределов 435÷525 мВ и переходом циркулирующего МАР в стабильную область. Значения показателя ОВП, соответствующие стабильным свойствам МАР, сохранялись в течение более 2 месяцев.

Колебания концентрации соединений одновалентной меди на втором этапе в интервале показателя ОВП 435÷525 мВ в течение всего периода испытания изменялось в диапазоне 0,07 г-моль/дм³, что в 3 раза меньше, чем на первом этапе. Полученные результаты концентрации одновалентной меди удовлетворяют требованию качества МАР по данному показателю.

Изменение концентрации общей меди $\Sigma Cu_{\text{общ}} = [Cu^{2+} + Cu^+]$ в интервале 0,05 г-моль/дм³ свидетельствуют о стабилизации МАР, как следствия доведения МАР до равновесия $2Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + Cu^0$ в рекомендуемой области ОВП.

Колебания концентраций соединений двухвалентной меди происходят в диапазоне 0,23÷0,32 г-моль/дм³. Полученные данные по концентрации соединений двухвалентной меди согласуется с показателем ОВП, значения которого для данного периода соответствовали области стабильного МАР.

Таким образом, равновесное соотношение концентраций соединений одно- и двухвалентной меди входящих в состав раствора МАР обеспечивается за счет выдерживания окислительно-восстановительного потенциала циркулирующего МАР в интервале 435÷525 мВ, что позволяет предотвратить выпадение

металлической меди на технологическом оборудовании. Установлено, что для обеспечения нормируемых показателей циркулирующего МАР имеет значение равномерное распределение вводимого аммиака во всем объеме технологической цепи, что достигается продолжительностью его дозирования. Для получения стабильного поглотительного раствора время дозирования аммиака должно составлять не менее 3 часов.

Список литературы:

1. *Платэ, Н. А.* Основы химии и технологии мономеров. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 696 с.
2. Способ стабилизации водно-аммиачного раствора ацетата закиси меди : А. с. 743987 СССР : МПК⁵¹ С 07 С 53/10 / С. Г. Кузнецов, С. Ю. Павлов, В. А. Горшков и др. ; заявитель и патентообладатель С. Г. Кузнецов, С. Ю. Павлов, В. А. Горшков и др. – №2514672/23-04 ; заявл. 01.08.1977; опубл. 30.06.1980, Бюл. №24. – 4 с.
3. *Насыров, И. Ш.* Исследование влияния окислительно-восстановительного потенциала раствора медноаммиачного на его стабильность в процессе выделения бутадиена из фракции С₄ пиролиза углеводородов методом хемосорбции / И. Ш. Насыров, О. К. Шурупов, В. А. Шелудченко и др. // Химическая промышленность сегодня. – 2017. – №6. – С. 16-20.