

Таблица 9.1

**Стоимость металлов и сплавов в осушенном
техническом бутадиене**

Металл или сплав	Концентра- ция, вес. %	Температура, °С	Стоимость	Примечания
Алюминий А0, АЗ	88—95	20	Стоек	Оказывает слабое по- лимеризующее дей- ствие
Бронза оловя- нистая	88—95	20	Стойка	То же
Медь М1, М2, МЗ	88—95	20	»	Тормозит образование и рост губчатого по- лимера
Никель	88—95	20	Стоек	Оказывает полимери- зующее действие
Олово	88—95	20	Стойко	
Свинец С2, СЗ, С4	88—95	20	Стоек	Не влияет на образова- ние и рост губчатого полимера
Сталь Ст. 3	60—95	0—60	Стойка	Способствует образова- нию губчатого поли- мера
1Х13, Х17Т, Х28	95	-7 ÷ 60	Стойки	После 10 лет работы коррозия не обнару- жена
Х5М	-95	60	Стойка	
Х18Н10Т	65—95	-7 ÷ 60	Стойка	

основан на разложении спирта в одну стадию в присутствии дегидратирующего и одновременно дегидрирующего катализатора [1]. Второй, двухстадийный способ основан на последовательном каталитическом дегидрировании бутана и бутилена, получаемых из газов нефтепереработки [2—4].

Технологический процесс получения мономера по схеме бутан → бутилен → бутадиен идет при высоких температурах и поэтому требует для изготовления реакционной аппаратуры применения легированных сталей, без которых можно обойтись в производстве бутадиена из спирта по способу Лебедева. С коррозионной точки зрения получение бутадиена из бутан-бутиленовых смесей более сложный и менее изученный процесс.

Получение бутадиена из этилового спирта

Исходным сырьем в данном производстве является технический этиловый спирт и паральдегид. Используется, главным образом, синтетический спирт, получаемый гидратацией этилена, гидролизный

спирт, образующийся при химической переработке древесины, спирт из сульфитных щелоков целлюлозных заводов и (в очень небольших размерах) спирт, получаемый из пищевого сельскохозяйственного сырья.

Безводный чистый этиловый спирт при обычной температуре практически не вызывает коррозии углеродистой стали. Коррозионная активность применяемых в производстве технических спиртов обуславливается наличием примесей и, следовательно, зависит от происхождения спирта и степени его очистки. Установлено, что, например, недостаточно очищенные сульфитные спирты могут содержать следы сернистой кислоты и других сернистых соединений, агрессивное действие которых становится особенно заметным при повышенных температурах. Известно также, что даже самый чистый спирт при длительном соприкосновении с воздухом окисляется в ацетальдегид и далее в уксусную кислоту и приобретает кислую реакцию.

В табл. 9.2 приведены результаты лабораторных коррозионных испытаний углеродистой стали Ст. 3 в спиртах различного происхождения. Как видно из приведенных данных, коррозионное воздействие применяемых в производстве бутадиена спиртов на углеродистую сталь при обыкновенной температуре можно считать умеренным. Поэтому в химических производствах этиловый спирт транспортируют и хранят обычно в стальных емкостях без каких-либо защитных покрытий.

Таблица 9.2

**Скорость коррозии (в мм/год) стали Ст. 3
в этиловом спирте**

Спирт	Температура 18—20° С, длительность испытаний 700 ч	Температура 70—80° С, длительность испытаний 500 ч
Ректификат из пищевого сырья	< 0,001	< 0,001
Сырец из пищевого сырья	0,17	0,39
Гидролизный из древесины	0,008	0,046
Сульфитный из сульфитных щелоков *	0,035	0,51
То же *	0,11	0,98

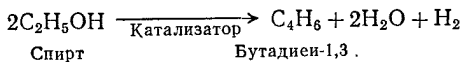
* Сырье разных заводов.

На заводах СК используется смесь этилового спирта с ацетальдегидом, условно называемая шихтой. Содержание спирта в шихте достигает 86%; находящийся в шихте альдегид не балласт, он

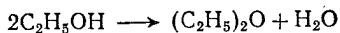
играет активную роль в реакциях, приводящих к образованию бутадиена-1,3. Шихта, содержащая ~ 86% спирта, 2,5% ацетальдегида, 1% этилового эфира и воду, до контактирования подогревается в стальном теплообменнике и затем превращается в пар в спиртоиспарителях. Спиртоиспарители представляют собой кожухотрубные аппараты из углеродистой стали обычных марок: решетки — из стали Ст. 3, трубы — из стали Ст. 4 или Ст. 10. В трубах протекает шихта, которая подогревается от 50—60 до 110°С паром с температурой около 210°С, циркулирующим в межтрубном пространстве. В этих условиях углеродистая сталь служит продолжительное время.

Пройдя через промежуточные стальные перегреватели пары шихты попадают в змеевиковый перегреватель, где нагреваются до 380°С дымовыми газами с температурой 430°С, поступающими в межтрубное пространство. Стальной корпус змеевикового перегревателя защищен от перегрева футеровкой из кислотоупорного кирпича. Эту футеровку приходится заменять приблизительно каждые 5 лет. Такой же срок служат и змеевики, изготавливаемые из хромоникелевой стали Х18Н10Т. Ранее их делали из углеродистой стали, при этом капитальный ремонт производился каждый год, а промежуточные — каждые полгода.

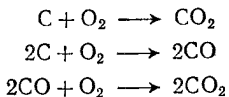
Основным аппаратом являются контактные печи для каталитического превращения спирта в бутадиен. Эти печи оригинальной конструкции Грум-Гржимайло описаны в литературе [1, 3, 5]. В них при 390°С протекает реакция Лебедева, приводящая к образованию бутадиена-1,3:



Этой основной реакции сопутствуют многие побочные, в том числе и такие, в результате которых получается этиловый эфир:

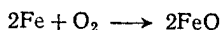


Процесс контактирования чередуется с регенерацией катализатора, в ходе которой под влиянием потока воздуха происходит выжигание угля, отложившегося на зернах катализатора. На этой стадии процесса в контактном аппарате протекают следующие реакции:

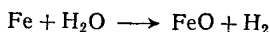


Известно, что при температурах выше 300°С сталь подвергается химической коррозии. Часто причиной коррозии являются те газы, которые при более низкой температуре не оказывают на сталь вредного действия. С повышением температуры коррозия

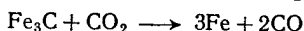
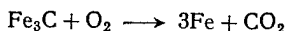
усиливается не только вследствие возрастания агрессивности газов, но и в связи с увеличением реакционной способности самого железа [6]. При температуре около 500°С наряду с реакцией прямого окисления железа



протекают коррозионные процессы под влиянием водяного пара, попадающего с воздухом:



Во время регенерации при выжигании отложившегося на катализаторе угля температура на короткое время поднимается настолько, что становятся возможными реакции, приводящие к обезуглероживанию стали и, следовательно, к постепенному ухудшению ее механических свойств:



Чередование восстановительно-окислительной атмосферы (контактирование — регенерация) меняет структуру поверхности и способствует коррозии стали. Тем не менее, срок службы стальных реторт, равный приблизительно 3 годам, является достаточно продолжительным и можно было бы не ставить вопрос о замене материала контактных аппаратов, если бы этот материал не оказывал вредного влияния на технологический процесс. В действительности материал реторты существенно влияет на процесс контактного разложения спирта, как это показано исследованиями Смирнова [1].

Установлено, что наибольшей инертностью отличается кварц. Хорошие результаты показали медь, эмалированное и алитированное железо и значительно худшие — железо незащищенное, луженое и в особенности оцинкованное. Вредное действие последнего, по-видимому, объясняется тем, что окись цинка является сильным дегидратирующим агентом, вызывающим нежелательные побочные реакции.

Производственные опыты по получению бутадиена-1,3 из спирта в медных, луженых и железных контактных аппаратах показали, что в железных ретортах при 380—400°С наблюдается максимальное науглероживание катализатора и сильное сажеобразование. В кварцевых, медных, а также эмалированных или алитированных железных трубках даже при 500°С сажа не образуется. Вначале реторты изготовлялись из меди, которая, однако, в условиях высоких температур служила недолго и в дальнейшем была заменена эмалированным железом. В эмалированных ретортах процесс контактного разложения спирта протекал не хуже, чем

в медных, но все же и от этого материала вскоре пришлось отказаться, так как эмалевое покрытие быстро растрескивалось в результате резких колебаний температуры. В настоящее время контактирование спирта производится в ретортах из углеродистой стали, не защищенной от газовой коррозии. Это стало возможным благодаря усовершенствованию катализатора, позволившему понизить температуру контактирования. При пониженной температуре образования сажи не наблюдается, что, однако, не снимает вопроса об изыскании инертных материалов или покрытий для контактных реторт.

Как известно, надежным способом защиты железа от газовой коррозии при высоких температурах является алитирование, благодаря которому железо сопротивляется газовой коррозии до $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, в то время как незащищенное железо дает окалину уже при 600°C . Установлено, что в присутствии алитированного железа даже при 700°C спирт не подвергается каким-либо превращениям.

В контактных печах попутно с основной реакцией каталитического разложения спирта протекает много побочных реакций, в результате чего, кроме бутадиена, образуются десятки других органических соединений. В состав высококипящей части контактного газа входят: непрореагировавший этиловый спирт, образовавшаяся при реакции вода, пиперилен, этиловый эфир, альдегиды, высшие спирты и углеводороды. Низкокипящая часть содержит бутadiен, псевдобутилен, этилен и другие непредельные углеводороды, метан, водород, а также углекислый газ, окись углерода и воздух. Экспериментально доказано, что коррозия углеродистой стали возрастает с увеличением содержания в контактном газе воздуха, который может попадать в систему из-за недостаточной герметичности.

Контактный газ, поступающий из контактного (печного) цеха в цех конденсации и ректификации, содержит 55—60 объемн. % непрореагировавшего спирта, 17—19 % бутадиена-1,3, 3 % эфира, 27 % воды, высшие спирты и много других органических соединений. Сначала этот газ направляется в котел-утилизатор, где охлаждается с 300 до 180°C паровым конденсатом с температурой 120°C , циркулирующим в межтрубном пространстве. Котел-утилизатор представляет собой горизонтальный кожухотрубный аппарат с поверхностью охлаждения, превышающей 300 м^2 . Корпус, трубные решетки и трубки этих аппаратов обычно изготавливают из углеродистой стали. Этот материал служит продолжительное время (на одном заводе СК — свыше 15 лет).

Дальнейшее ступенчатое охлаждение газа до температур 120, 70 и 30°C и конденсация высококипящих составных частей происходит в кожухотрубных конденсаторах, имеющих приблизительно такую же поверхность охлаждения, как и котел-утилизатор. В этих

аппаратах контактный газ находится в межтрубном пространстве, а по трубкам пропускается охлаждающая вода. Когда эти аппараты изготовляют полностью из углеродистой стали, наблюдается коррозия как трубок, так и обечайки. Бакелитирование позволяет удлинить срок службы аппаратов до 10—15 лет, однако окраска лаком межтрубного пространства (гл. 8) весьма затруднительна и применяется редко. Поэтому на многих заводах трубки и трубные решетки изготовляют из хромоникелевой стали X18H10T, причем срок службы таких теплообменников достигает 13—15 лет. Но обечайка, изготовленная из углеродистой стали, в результате контакта разнородных металлов корродирует, быть может, даже сильнее, чем раньше, и защитить ее от коррозии покрытием трудно. Поэтому при изготовлении новых аппаратов рекомендуется и обечайку и крышки изготовлять из двухслойной стали типа Ст. 3 + X18H10T.

Следующая группа стальных теплообменных аппаратов охлаждается хлоркальциевым рассолом с температурой до -5°C и значительной коррозии не подвергается.

После прохождения системы поверхностных конденсаторов газ превращается в так называемый спирто-водный конденсат следующего примерного состава (в вес. %):

Этиловый спирт	≤ 55,0
Альдегид	2,0
Высшие спирты	3,0
Нерастворимые вещества . .	≤ 1,0
Вода	Остальное

Из жидких продуктов, перерабатываемых в цехах конденсации и ректификации, наиболее агрессивными свойствами обладают спирто-водный конденсат, высшие спирты и фузельные воды.

Как видно из табл. 9.3, в каждой из указанных сред содержится в большем или меньшем количестве уксусная кислота, которая и является основным коррозионным агентом. Некоторое количество уксусной кислоты содержится уже в исходном сырье — этиловом спирте и ацетальдегиде. В спирте всегда содержится и связанная кислота в виде уксуснокислого эфира.

В табл. 9.4 даны результаты анализов за месяц нескольких партий спирта и альдегида, проведенных на Казанском заводе СК. Приводим также баланс уксусной кислоты (в кг/ч), подведенный за 3 суток на этом же заводе:

Поступает на склад	
со спиртом-сырцом и ацетальдегидом . . .	2,6
со спиртом-регенератом	12,0
Поступает со склада в контактный цех	14,6
Производится в контактином цехе	8,8
Поступает в цех конденсации и ректификации .	23,4

Таблица 9.3

**Содержание свободной и связанной уксусной кислоты
в продуктах цеха конденсации и ректификации ***

Продукты	Содержание свободной уксусной кислоты, мг/л			Содержание сложных эфиров, мг/л		
	мини-мальное	максимальное	среднее	мини-мальное	максимальное	среднее
Спирто-водный конденсат концентрированный	238	557	336	694	796	740
Спирто-водный конденсат отмытый	177	184	182	712	765	745
Регенерат из концентрированного конденсата	8	18	12	749	818	790
Регенерат из отмытого конденсата	12	15	13	1656	1784	1710
Эпюратор	265	313	292	387	439	422
Бутиловый спирт	42	49	45	730	924	800
Высшие спирты (верхний слой)	205	316	267	244	407	298
Высшие спирты (нижний слой)	115	349	204	87	179	123
Высшие спирты (смесь верхнего и нижнего слоев)	173	259	228	148	205	107
Фузельная вода	251	367	320	136	273	224
Отмытые углеводороды	64	90	73	—	—	—
Водно-спиртовой слой из эфирной колонны	654	876	775	748	836	783
Эфирный конденсат	286	525	470	217	387	321
Эфир возвратный	6	15	10	0	44	17
Пенореагент	264	320	292	—	—	—
Экстрагент	6	18	12	272	616	450
Смесь высших спиртов с экстрагентом	147	165	156	220	496	360

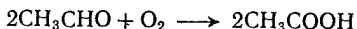
* Данные Г. М. Синайского, Л. В. Распоповой и М. А. Кристьян (Казанский завод СК).

Таблица 9.4

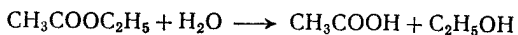
**Содержание свободной и связанной уксусной кислоты
в спирте и альдегиде, поступающих на контактирование**

Продукты	Содержание свободной уксусной кислоты, мг/л			Содержание сложных эфиров, мг/л		
	мини-мальное	максимальное	среднее	мини-мальное	максимальное	среднее
Спирт-сырец	17,3	79,0	42,0	205,0	484,0	430,0
Спирт гидролизный	15,8	25,3	19,6	121,4	184,8	147,0
Ацетальдегид	390,0	850,0	595,0	—	—	—

Значительное количество кислоты образуется также вследствие окисления ацетальдегида, содержащегося в спирто-водном конденсате:



В аппаратуре всегда имеется некоторое количество воздуха, достаточное для окисления альдегида. Реакция окисления протекает даже при малом содержании альдегида в конденсате. Присутствие железа каталитически ускоряет процесс превращения альдегида в кислоту. Уксусная кислота может образовываться и в бескислородной среде вследствие омыления этилацетата:



Этилацетат, образующийся в результате химических превращений ацетальдегида, содержится почти во всех производственных жидкостях, перерабатываемых в цехе ректификации, как это видно из табл. 9.3. Однако гидролиз этилацетата не оказывает очень большого влияния на коррозию, так как при ректификации значительная часть этого легкокипящего эфира испаряется и выбывает из системы раньше, чем успевает гидролизироваться.

В табл. 9.5 показана скорость коррозии углеродистой стали в агрессивных средах цеха конденсации и ректификации Казанского завода СК. Из приведенных данных видно, что сталь Ст. 3 наиболее интенсивно корродирует в спирто-водном конденсате и в высших спиртах.

Таблица 9.5
Скорость коррозии стали Ст. 3 в веществах,
перерабатываемых в цехе конденсации
и ректификации *

Вещества	Содержание, мг/л		Скорость коррозии, мм/год
	уксусной кислоты	сложных эфиров	
Высшие спирты	228	167	0,70
Спирто-водный конденсат	276	740	0,27
Эпюратор	265	425	0,10
Спирт-регенератор	10,5	790	0,035
Спирт бутиловый	45,2	800	< 0,01

* Данные Г. М. Синайского, Л. В. Располовой и А. М. Кристьян.

Следует отметить, что обычно в цехах коррозия протекает значительно интенсивнее, чем это следует из данных табл. 9.5, так как воздействие коррозионной среды на металл в условиях производства усиливается под влиянием температурных колебаний, эрозийного износа и других факторов.

Наибольший материальный ущерб на заводах, выпускающих каучук по способу Лебедева, приносит коррозия стальных колонн со щелевыми тарелками, предназначенных для отгонки эфирно-альдегидной фракции из спирто-водного и отмытого конденсата и для ректификации эшюрата. Первые заводы СК были оснащены медными колоннами, распространенными в спиртовой промышленности. Такие колонны непрерывно работали около 20 лет, причем не только корпус, но и внутренние детали колонн за это время не менялись. В дальнейшем, в связи с расширением производства эшюраторные и ректификационные колонны стали изготовлять из обычной углеродистой стали, и в настоящее время часть заводов СК оборудована именно такими колоннами. Стальные колонны оказались более дешевыми и удобными в изготовлении, однако они потребовали крупных затрат на ремонт вследствие коррозии. По нормам планово-предупредительного ремонта эти колонны нужно ежегодно останавливать на текущий и каждые 2 года — на капитальный ремонт продолжительностью 25 дней. Но расходы, вызываемые коррозией, этим не исчерпываются. В межремонтный период постепенно падает производительность аппарата и увеличивается расход пара на 1 т перерабатываемой продукции, что является следствием коррозионного разрушения основных рабочих деталей. Интенсивность коррозии внутренних частей колонны настолько велика, что отмечались случаи сквозного разрушения всех тарелок с верха до низа (после 4 лет непрерывной работы). Наблюдения показали, что коррозионные разрушения неодинаковы на различных участках колонны, так как по высоте колонны происходят изменения состава продуктов, температуры и скорости движения сред.

При вскрытии одной колонны, проработавшей 20 месяцев, были определены следующие повреждения:

- 1) в кубе колонны небольшая общая коррозия;
- 2) в первой царге все тарелки, за исключением самой нижней, пришли в негодность;
- 3) во второй царге разрушены все тарелки; сильная коррозия в местах сварки; царга покрыта слоем смолы;
- 4) в третьей царге интенсивная коррозия всех тарелок, в особенности в местах сварки;
- 5) в четвертой царге местная коррозия, преимущественно вблизи сварных швов;
- 6) в пятой царге состояние тарелок хорошее, но наблюдаются отдельные точки коррозии в местах сварки;
- 7) в шестой и седьмой царгах состояние тарелок хорошее; незначительная общая коррозия.

Сильнее всего корродирует нижняя часть колонны, в зоне отбора высших спиртов, а в «укрепляющей» части колонны, т. е. выше штуцеров подачи эшюрата, коррозия почти не наблюдается.

(рис. 9.1). В нижней части колонны быстро разрушаются так называемые корыта тарелок и периферийные барботеры, а также сами тарелки у сварных швов и даже неразборные части опор для установки тарелок в царгах. Особенно интенсивно корродируют

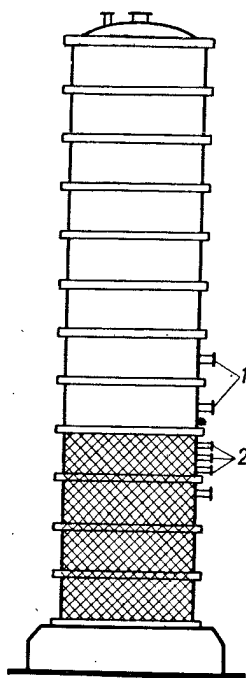


Рис. 9.1. Ректификационная колонна:

1 — штуцеры подачи энората на 15-ю и 21-ю тарелки; 2 — штуцеры отбора высших спиртов. Затрихована область наибольшей коррозии.

верхние и нижние корыта, переливные стаканы и другие детали в местах сварки и в местах изгиба (рис. 9.2).

До настоящего времени не найдено радикальных средств защиты стальных ректификационных колонн от коррозии, однако пути борьбы с коррозией намечены. В табл. 9.6 приведена скорость коррозии различных металлов в условиях работы энорационных колонн одного из заводов СК. Из приведенных данных видно, что, кроме меди и алюминия в спирто-водном конденсате вполне стойки легированные стали. Коррозионная стойкость сталей возрастает с повышением содержания хрома; при 14—17% Cr она весьма высока. Таким образом, для изготовления коррозионно-стойких колонн можно применять не только стали X18H10T или 0X18H10T, но и более экономичные низконикелевые стали 1X21H5T (ЭИ811) и 0X22H5T (ЭП53). Опыт показывает, что из коррозионно-стойкого металла можно изготавливать не всю колонну, а лишь нижнюю ее часть. Наблюдения над опытной комбинированной колонной, у которой четыре нижние царги изготовлены из меди, а остальные из углеродистой стали, показали, что комбинированная колонна работает хорошо. Случаев коррозии, вызванной сочетанием в конструкции двух разнородных металлов, не наблюдалось.

Комбинированные колонны на заводах СК получили распространение. На Казанском заводе с 1962 г. вполне удовлетворительно работает ректификационная колонна, корпус которой изготовлен из нержавеющей и частично из углеродистой стали. Более половины всех тарелок изготовлены из углеродистой стали, остальные — из стали X18H10T. На том же заводе с 1960 г. успешно эксплуатируется другая колонна аналогичной конструкции, корпус которой и большая часть тарелок изготовлены из углеродистой стали, а другая часть тарелок — из нержавеющей. И, наконец, там же с 1956 г. работает ректификационная колонна с тоннельно-колпачковыми тарелками, изготовленная из трех разнородных материалов: куб колонны выполнен из хромоникелевой стали X18H10T,

царги и менее половины тарелок — из меди и остальные тарелки — из углеродистой стали.

Защитные покрытия, которые полностью гарантировали бы внутреннюю часть колонн от коррозии, пока не найдены. Опыты по

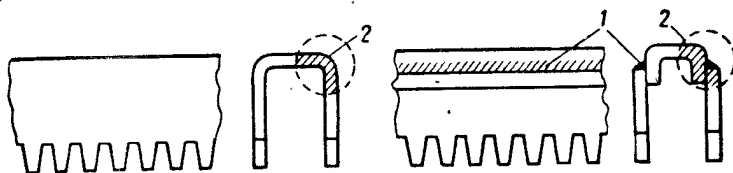


Рис. 9.2. Коррозионное разрушение верхних корыт:
1 — сварной шов; 2 — места наибольшей коррозии.

металлизации железа цинком и алюминием положительного результата не дали. Из неметаллических покрытий наиболее перспективно применение силикатной эмали, но и она не позволяет рассчитывать на полный успех, в особенности при покрытии таких фигурных деталей, как корыта тарелок и т. п.

Таблица 9.6

Скорость коррозии (в мм/год) металлов
в эспираторной колонне при 95—100° С

Длительность испытаний образцов 250 суток.

Металл	6-я тарелка	11-я тарелка
Алюминий	0,0097	0,0097
Железо медистое (Cu 1%)	—	0,40
Медь	0,016	0,0078
Сталь		
Ст. 2	0,30	0,32
10X3	0,32	0,50
10X6	0,069	0,078
1X13	0,015	0,01
X17	0,0034	0,0056
1X18Г8	0,40	0,57
0X17H5Г9БА	< 0,001	< 0,001
X18H10T	< 0,001	< 0,001

Радикальным мероприятием по борьбе с коррозией оборудования в цехах, располагающих ректификационными колоннами из углеродистой стали, является обработка спирто-водного конденсата щелочью. Этот прием позволяет нейтрализовать уксусную кислоту и тем самым ликвидировать или свести к допустимому минимуму агрессивность конденсата и продуктов, образующихся

при его разгонке — высших спиртов и фузельной воды. Таким образом; метод нейтрализации щелочью позволяет существенно продлить срок службы не только ректификационных колонн, но и многочисленного другого оборудования, расположенного далее по ходу технологического процесса.

Наличие отходов щелочи на заводах СК создает благоприятные экономические предпосылки для внедрения указанного спо-

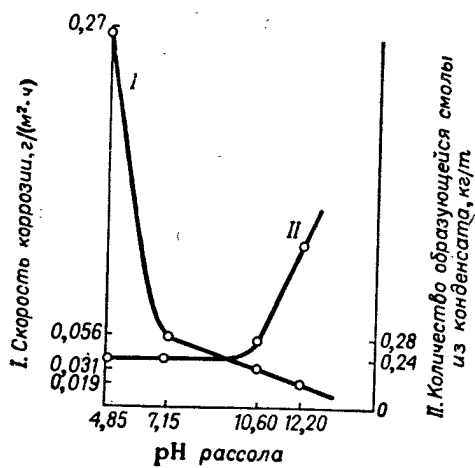


Рис. 9.3. Влияние добавок щелочи к спиртоводному конденсату на уменьшение его коррозионной активности и на смолообразование.

быть обеспечена лишь в том случае, если конденсат будет содержать избыточную щелочь.

С другой стороны, известно, что большой избыток щелочи в конденсате вызывает осмоление альдегида и, следовательно, его безвозвратную потерю. Альдегид же, как было указано выше, является сырьем для получения бутадиена. Кроме того, осмоление может нарушить работу ректификационных агрегатов.

Изыскание оптимальных количеств щелочи составляло предмет многочисленных исследовательских работ. В одной серии опытов с производственным кислым конденсатом при 100°C скорость коррозии стали марки Ст. 3 достигала около 1 мм/год . При нейтрализации конденсата проникаемость уменьшилась вдвое, а при введении в конденсат 10%-ного избытка щелочи снизилась в 10 раз, т. е. до $0,1 \text{ мм/год}$. Оптимальная щелочность, как следует из рис. 9.3, должна соответствовать значению $\text{pH} \approx 10$. При такой концентрации водородных ионов коррозия стали в горячем конденсате снижается примерно в 8 раз без повышения смолообразования.

Кислотность производственного конденсата постоянно колеблется в широких пределах (примерно от 0,15 до 0,5 г уксусной кислоты на 1 л конденсата). Это усложняет борьбу с коррозией путем подщелачивания конденсата, так как необходимо непрерывно менять количество щелочи в соответствии с изменением кислотности конденсата.

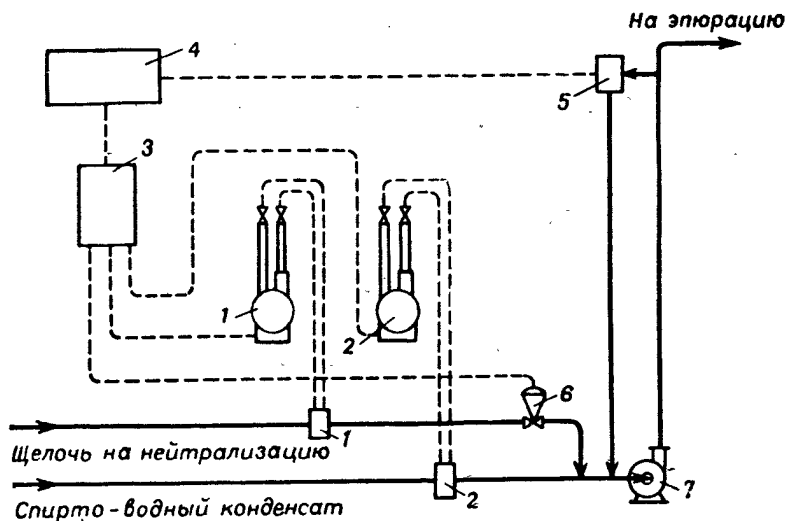


Рис. 9.4. Схема автоматической регулировки процесса нейтрализации спирто-водного конденсата:

1 — прибор ДПП для замера щелочи; 2 — прибор ДПП для замера конденсата; 3 — регулятор соотношений щелочи и кислого конденсата; 4 — рН-метр; 5 — датчик рН-метра; 6 — регулирующий клапан для подачи щелочи; 7 — насос.

На рис. 9.4 показана возможная схема * автоматического регулирования дозировки щелочи, в которой рН-метр блокирован с датчиком щелочного раствора.

Если подщелачивать не конденсат, а элюат, т. е. продукт, из которого уже отогнана эфирно-альдегидная фракция, то опасность смолообразования уменьшается, поскольку в элюате сохраняется очень мало альдегидов. На Ефремовском заводе СК уже много лет назад внедрена в производство нейтрализация элюата и от этого мероприятия получен большой экономический эффект.

Кипятильники для испарения элюата, поступающего из куба элюационной колонны, работают в еще более жестких условиях, чем сами колонны. В трубках этих кожухотрубных аппаратов элюат подогревается до 100°С паром с температурой 250°С, циркулирующим в межтрубном пространстве. В данных условиях

* Предложена Г. М. Синайским, Л. В. Распоповой и М. А. Кристьян.

углеродистая сталь быстро выходит из строя, особенно там, где она находится в контакте с легированной сталью. На одном из заводов СК от 7 до 10 лет эксплуатируются кипятильники, корпус, трубные решетки и трубки которых изготовлены из стали X18H9T. Верхняя крышка кипятильников, выполненная из углеродистой стали, подвергается равномерной и язвенной коррозии и требует ежегодного ремонта. В дальнейшем такие крышки следует бакелитировать или изготовлять из углеродистой стали, плакированной медью, или из двухслойной стали типа Ст. 3 + X18H10T. Крышка одного кипятильника, изготовленная из углеродистой стали и футерованная изнутри листовой сталью X18H9T, служит 7 лет без коррозионных повреждений.

Сопряженные с эapurационными и ректификационными колоннами дефлегматоры, конденсаторы и другие теплообменники обычно охлаждаются промышленной водой. Последняя, как правило, вызывает коррозионные повреждения в виде глубоких и нередко сквозных язв. Это приводит к простоям чаще, чем коррозия, вызванная перерабатываемыми производственными продуктами. Поэтому на всех заводах СК в цехах конденсации и ректификации бакелитируют внутренние поверхности трубок у теплообменников, т. е. защищают их со стороны охлаждающей воды. В результате не только существенно удлиняются межремонтные сроки, но и улучшаются условия теплообмена вследствие меньшего отложения накипи.

При переработке эapurата из ректификационной колонны отбирают фракцию, которую на заводах СК называют высшими спиртами. В составе этой фракции наряду с водой и этиловым спиртом содержатся бутиловый, амиловый, гексиловый, октиловый и другие нерастворимые в воде спирты, а также некоторые углеводороды. Фракция высших спиртов имеет слабокислую реакцию, обусловленную присутствием органических кислот. Разрушение углеродистой стали в высших спиртах носит характер типичной электрохимической коррозии, что говорит о постоянном присутствии в них воды. Основной причиной коррозии бесспорно является присутствие уксусной кислоты, которая содержится в высших спиртах в большом количестве (табл. 9.3).

Проведенные на Казанском заводе СК испытания показали, что высшие спирты обладают большей коррозионной агрессивностью, чем эapurат (табл. 9.7). Наибольшая коррозия углеродистой стали наблюдается, когда металл находится на границе жидкой и паровой фаз. В таких условиях, например, находятся отстойники — сварные цилиндрические аппараты из листовой углеродистой стали, которые предназначаются для отстаивания высших спиртов от водного слоя. Поскольку температура среды здесь обычно не превышает 40° С, общая коррозия, сосредоточенная пре-

Таблица 9.7

Скорость коррозии сталей в высших спиртах

Испытания при 40°С производились в цехе — в отстойнике, при других температурах — в цистерне, расположенной на открытом воздухе (декабрь — май).

Стали	Температура, °С	Длительность испытаний, сутки	Скорость коррозии, мм/год
Ст. 3	-20 ÷ 20	108	0,064
	40	60	0,35
10Х3	-20 ÷ 20	108	0,075
	40	108	0,25
10Х6	-20 ÷ 20	108	0,0045
1Х13, Х17, Х28	-20 ÷ 20	30	< 0,01
30ХГСА	-20 ÷ 20	108	0,11
30ХМА	-20 ÷ 20	108	0,075
	40	—	0,28
Х18Н10Т	40	60	< 0,01

имущественно в верхней части аппарата, не особенно велика. Однако в местах приварки штуцеров коррозия развивается значительно интенсивнее, что служит причиной частых ремонтов отстойников. При ремонтах целесообразно наносить на швы и околошовную зону какие-либо стойкие лакокрасочные покрытия (перхлорвиниловые, этинолевые), усиленные стеклотканью. Можно употреблять неорганические или полимеризующиеся без нагревания органические замазки (арзамиты, асбовинил и др.).

Стойкость полимерных материалов в средах, встречающихся в производстве бутадиена-1,3 по методу Лебедева, показана в табл. 9.8.

Кипятильники, холодильники и другие теплообменники, находящиеся в контакте с «сырыми» высшими спиртами, на заводах СК предпочитают делать из нержавеющей стали, вполне стойкой в этих средах. Но с целью экономии этого дефицитного металла зачастую применяют нержавеющую сталь лишь для трубок и решеток, а крышки и корпус делают из нелегированной стали. При этом корпус и крышки подвергаются очень сильной коррозии. Так, например, действующий на одном из заводов СК холодильник, предназначенный для охлаждения и конденсации высших спиртов, приходится останавливать на ремонт обечайки каждые полгода. В трубах этого холодильника с поверхностью охлаждения 56 м² проходит охлаждающая промышленная вода с температурой от 10 до 40°С. В межтрубном пространстве находятся нагретые до 80—50°С высшие спирты, которые и вызывают коррозию обечайки. Быстрое разрушение обечайки обусловлено, по-видимому, контактом разнородных сталей. В подобных случаях обечайку

Таблица 9.8

**Стойкость полимерных материалов в средах производства
бутадиена по методу Лебедева ***

Условные обозначения результатов лабораторных испытаний: С — стойки, О — относительно стойки, Н — нестойки.

Среда	Темпе- ра- тура, °С	Антимит АТМ-1	Графит бакелити- рованный	Вини- пласт	Полизо- бутилен ПСГ	Полиме- тилмета- крилат	Полиста- рол	Полиэти- лен	Фэолит А
Ацетальдегид	20	С	С	Н	Н	Н	О	Н	С
Вода фузельная	20	С	С	С	Н	С	С	С	Н
Вода эфирная	20	С	С	С	Н	С	С	С	С
Бутадиен-1,3	-15	С	С	С	Н	С	Н	С	С
Конденсат спирто-вод- ный	20	С	С	С	Н	Н	С	С	—
	60	С	С	С	Н	Н	С	С	Н
	100	О	О	—	Н	—	—	Н	Н
Конденсат эфирно-альде- гидный	20	С	С	С	Н	Н	Н	Н	С
	60	С	С	С	Н	Н	Н	Н	Н
	100	О	О	—	Н	Н	Н	Н	—
Мототопливо	20	С	С	С	Н	С	Н	С	—
	60	С	С	С	Н	С	Н	С	—
Паральдегид (33%)	20	С	С	С	О	С	О	С	С
	60	С	С	С	С	О	—	С	С
» (96%)	20	С	С	С	Н	Н	Н	С	С
	60	С	С	С	Н	Н	Н	С	С
	100	—	—	С	Н	Н	Н	С	Н
Пенореагент	20	С	С	С	Н	С	Н	О	С
	60	С	С	С	Н	С	Н	Н	С
	100	С	С	С	Н	С	Н	Н	О
Пиперилен	92	С	С	Н	Н	Н	Н	Н	С
Полидиены	20	С	С	С	Н	С	С	С	С
	60	С	С	С	Н	С	О	Н	С
	100	С	С	С	Н	—	—	Н	С
Спирт бутиловый	20	С	С	С	С	С	С	С	С
	60	С	С	С	—	Н	С	С	—
	100	С	С	С	Н	—	С	С	Н
Спирт-регенерат	20	С	С	С	С	Н	С	С	С
	60	С	С	С	Н	Н	С	С	С
	100	С	С	С	Н	Н	С	С	С
Спирт этиловый (96%)	20	С	С	С	С	С	С	С	С
	60	С	С	О	С	С	С	С	С
	Кипе- ние	С	С	—	С	Н	С	С	С
Спирты высшие	20	С	С	С	Н	С	С	С	С
	60	С	С	С	Н	—	—	С	—
	Кипе- ние	С	С	—	Н	Н	Н	С	Н
Углеводороды	20	—	С	С	Н	О	Н	—	—
	60	—	—	С	Н	—	Н	—	—
Фригит	20	С	С	С	Н	С	О	С	С
	60	С	С	С	Н	С	Н	С	С
	100	С	С	—	Н	—	—	О	С
Эфир этиловый техни- ческий	20	С	С	Н	Н	Н	Н	О	С

* Данные автора и Н. С. Федоровой.

лучше всего изготавливать из двухслойной стали Ст.3 + X18H10T или защищать ее бакелитовым покрытием.

После отгонки из спирто-водного конденсата эфирно-альдегидной фракции и спиртов остается кубовая жидкость, известная в производстве СК под названием фузельной воды. Эта вода имеет кислую реакцию ($\text{pH} = 4,2 \div 5,7$) и наряду с уксусной кислотой содержит небольшие количества спирта (0,02—0,03%), альдегида (0,01—0,02%) и следы нерастворимых органических жидкостей, обычно плавающих на поверхности воды в виде тонкой масляной пленки. Фузельная вода вызывает коррозию стали при использовании ее в теплообменниках и разрушает коммуникации. Результаты коррозионных испытаний металлов в фузельной воде приведены в табл. 9.9. Данные по стойкости неметаллических материалов в этой среде помещены в табл. 9.8.

Таблица 9.9

Скорость коррозии металлов и сплавов в фузельной воде при 90—100° С

Металл или сплав	Характер или место испытаний	Длительность испытаний, ч	Скорость коррозии, мм/год
Алюминий	Лабораторные	500	0,029
Алюминиевомедномаг- ниевый сплав Д16	»	500	< 0,01
Бронза алюминиевая	»	80	0,033
Железо меднстое (Cu 1%)	»	200	0,095
Латунь Л62	Коллектор фузельных вод	1730	0,022
Медь	Производственные	5520	< 0,01
Сталь	Лабораторные	500	0,072
Ст. 3	Лабораторные в жидкости	500	0,84
	Лабораторные на границе с воздухом	500	0,54
	Производственные	—	0,11
10X3	Коллектор фузельных вод	1730	0,028
10X6	То же	1730	0,015
1X13	» »	1730	< 0,01
30ХМА	» »	1730	0,076
X18H10T	» »	1730	< 0,01
Цинк	Лабораторные	500	0,14
Чугун высокохроми- стый ($\text{Cr} \geq 30\%$)	»	500	< 0,01
Чугун серый	»	500	0,11

Результаты многочисленных опытов по определению скорости коррозии образцов углеродистой стали в горячей фузельной воде, а также производственный опыт показывают, что особенно опасна нагретая фузельная вода, тем более, что она не удаляется сразу из системы, а предварительно используется в качестве теплоносителя.

На одном из заводов эксплуатировался стальной теплообменник, служащий для подогрева спирто-водного конденсата теплом фузельной воды. В трубное пространство подавался спирто-водный конденсат с температурой 32—40° С, который нагревался до 70—80° С за счет фузельной воды с температурой 100—105° С. Этот теплообменник приходилось останавливать из-за коррозии на ремонт каждые полгода, причем ремонт продолжался 3 дня. У теплообменников, изготовленных из углеродистой стали, наиболее сильно корродировали трубки, что и понятно, так как здесь коррозионная среда находится в быстром движении. Отмечались случаи появления свищей уже спустя 3—4 месяца после установки новых труб. В меньшей степени корродируют соединительные колена стальных аппаратов; коррозия сосредоточивается здесь главным образом по линии сварных швов.

В настоящее время часть заводов СК оборудована теплообменниками, в том числе и кипятилниками фузельной воды, с трубками и решетками из стали X18H10T, причем фузельная вода подается преимущественно в трубную часть. В таких аппаратах, как правило, общей и язвенной коррозии подвергаются крышки, изготовленные из углеродистой стали. Если крышки облицованы нержавеющей сталью, коррозии не наблюдается. Достаточно хорошей защитой стальных крышек, эксплуатируемых при 100—110° С, может быть бакелитовое покрытие горячей сушилки, усиленное прослойками из стеклоткани.

Интенсивной коррозии подвергаются коллекторы фузельных вод и другие цеховые коммуникации. Эти объекты корродируют сильнее трубопроводов, находящихся в контакте с конденсатом, эпоратом или высшими спиртами. Установлено, что наиболее уязвимыми участками в стальных трубопроводах являются сварные швы и резьбовые соединения.

Как следует из табл. 9.9, в горячей фузельной воде стойки даже низколегированные хромистые стали, содержащие 7—8% Сг. Поэтому трубы из стали 1X13 вполне могут быть использованы на всех участках, опасных в коррозионном отношении, омываемых ненагретыми фузельными водами.

Для транспортировки горячей фузельной воды особенно пригодны трубы из хромоникелевых сталей с низким содержанием никеля, например, 1X21H5T (ЭИ811) и 0X22H5T (ЭП53). Биметаллические трубы с внутренним слоем из меди (см. рис. 4.2) тоже хорошо сопротивляются коррозии, вызываемой фузельной водой, нагретой до 90—100° С. Эти трубы можно использовать и на линиях конденсата, эпората, высших спиртов и других слабокислых жидкостей, перерабатываемых в цехах конденсации и ректификации. В период простоев такие трубопроводы рекомендуется заполнять водой, чтобы свести к минимуму контакт меди с воздухом.

На заводах СК, получающих бутадиен-1,3 из этилового спирта, наряду с целевым продуктом — мономером образуется много ценных побочных продуктов. Некоторые из них после очистки выпускаются в виде готовой продукции, другие используются в качестве сырья при изготовлении новых химических веществ, третьи, например, этиловый эфир, подвергаются коренной химической переработке, после которой возвращаются в производственный цикл. Одним из видов готовой продукции является бутиловый спирт, который, как это видно из данных табл. 9.5, не может быть отнесен к агрессивным веществам. На одном из заводов тарелки стальной колонны, служащей для периодической фракционной разгонки высших спиртов при 60—80°С под вакуумом, были заменены вследствие коррозии лишь через 10 лет. Что касается стального корпуса колонны, то он не обновлялся свыше 30 лет. Стальной дефлегматор кожухотрубного типа, предназначенный для конденсации паров бутилового спирта, эксплуатируется 13 лет; при этом наблюдается лишь коррозия трубок со стороны охлаждающей воды, от которой их можно защитить бакелитированием. Цистерна из стали Ст. 3 для хранения бутилового спирта объемом 25 м³, не имеющая какого-либо антикоррозионного покрытия, служит без ремонта 15 лет, а мерник даже свыше 30 лет.

Кубовые остатки после ректификации сырых высших спиртов используются в технике под названием пенореагента. В составе этой жидкости имеется ~3—5 вес. % бутилового спирта, 25—35 вес. % высших спиртов, 25—30 вес. % углеводородов и 30—35 вес. % высококипящего остатка. Пенореагент, содержащий также небольшое количество воды, имеет слабокислую реакцию и обладает совсем небольшой коррозионной активностью по отношению к углеродистой стали. Коррозионные свойства его проявляются лишь при высокой температуре, в то время как в угольной промышленности и в других отраслях народного хозяйства пенореагент обычно используется при невысокой температуре и в разбавленном виде.

К числу утилизируемых побочных продуктов также относятся амилен-пипериленовая и гексил-гексадиеновая фракции, которые получают путем разгонки углеводородов. Служащие для этой цели ректификационные колонны, а также сопряженная с ними конденсационно-охлаждающая аппаратура могут изготовляться из незащищенной углеродистой стали, хотя на некоторых заводах СК используют и медь. Опыт длительной работы показал, что даже кипяtilьник для испарения углеводородов при 100°С со змеевиком из углеродистой стали служит свыше 15 лет. Что касается аппаратов, соприкасающихся с ненагретыми углеводородами, например мерников, то они эксплуатируются без ремонта свыше 30 лет.

Часть высших диэтиленовых углеводородов, уже в другом цехе, перерабатывается в так называемые полидиены, служащие

Таблица 9.10

Скорость коррозии металлов и сплавов в мототопливе
(с примесью бутилового спирта) и фригите *

Металл или сплав	Среда	Темпе- ратура, °С	Условия испытаний	Скорость коррозии, мм/год	Примечания
Алюминий	Мототопли- во — вода	30—50	Испытание в в двух жид- костях	0,005	Расчет скорости коррозии сделан для поверхности образца, погру- женной в воду
	Мототопливо	30—50	Испытания на границе фаз	< 0,1	Расчет скорости коррозии сделан для поверхности образца, погру- женной в жид- кость
	Мототопливо с 25% поли- диенов	30—50	—	0,00	—
Дуралю- миний	Мототопли- во — вода	30—50	Испытания на границе фаз	0,002	Расчет скорости коррозии сделан для поверхности образца, погру- женной в воду
	Мототопли- во — вода	120—140	Испытания на границе фаз	Нестоек	—
	Мототопливо с 25% поли- диенов	30—50	—	Стойк	—
Латунь	Мототопливо	80	Без доступа воздуха, 477 ч	0,002	—
Сталь Ст. 3	Мототопливо	30—50	Испытание на границе фаз	0,032	Расчет скорости коррозии сделан для поверхности образца, погру- женной в жид- кость
		70	Без доступа воздуха, 477 ч	0,008	—
		60	С продувкой воздуха, 126 ч	0,24	—

* Данные А. Н. Решетова и Е. И. Макаровой.

Продолжение

Металл или сплав	Среда	Температура, °С	Условия испытаний	Скорость коррозии, мм/год	Примечание
Сталь					
Ст. 3	Мототопливо — вода	30—50	Испытание в двух жидкостях	0,22	Расчет скорости коррозии сделан для поверхности образца, погруженной в воду. Интенсивная коррозия на границе жидкостей
	Мототопливо с 25% полидиенов	30—50	—	0,005	—
	Фригит	20	Длительность испытаний 700 ч	0,0045	—
1X13	»	100—220	—	Стойка	—
X18H9T	»	100—220	—	»	—
	Мототопливо с 25% полидиенов	30—50	—	< 0,01	—
Чугун серый	Мототопливо	20	—	Пониженно-стойк	—

низкосортными заменителями олифы. Полидиены представляют собой продукт полимеризации диэтиленовых углеводородов, преимущественно пиперилена и гексадиена. Полимеризация происходит при 200°С и 8 ат в стальном автоклаве, снабженном паро-водяной рубашкой, которая вследствие коррозии заменяется новой приблизительно каждые 4 года. Сам полимеризатор со стороны продуктов не корродирует и на одном из заводов СК эксплуатируется свыше 15 лет. Незаполимеризовавшиеся углеводороды отгоняются от полидиенов при 100—150°С под небольшим вакуумом в стальной барботажной колонне, которая после 10 лет эксплуатации находится в удовлетворительном состоянии.

Отгоняемые жидкие горючие продукты известны под названием мототоплива. Коррозионная активность мототоплива невелика, но она повышается в присутствии воды (табл. 9.10). Действие этих сред на органические материалы показано в табл. 9.11. Мототопливо используют для питания форсунок контактных печей, в которых из этилового спирта получают бутадиен, а прежде использовали (в смеси с бутиловым спиртом) также как заменитель бензина в автомобильных двигателях.

Таблица 9.11

Стойкость неметаллических материалов в мототопливе и фригите

Длительность лабораторных испытаний при 20° С 1000 ч, при нагревании 100 ч.

Материал	Температура, °С	Мототопливо	Фригит
Антегмит АТМ-1	20—100	—	Стоек
Бакелитированная древесина	20	Стойка	—
Винипласт	20—60	Стоек	Стоек
Полиизобутилен ПСГ	20	Нестоек	Нестоек
Полиметилметакрилат	20—60	Стоек	Стоек
Полистирол	20	»	»
	60	Нестоек	»
Полиэтилен	20	Стоек	»
	100	Нестоек	Нестоек
Фаолит А	100	—	Стоек

Получающаяся в производстве полидиенов фузельная вода обладает значительной агрессивностью по отношению к нелегированной стали (табл. 9.12). Это объясняется содержанием в ней следов уксусной и других органических кислот.

На одном из заводов СК получаемый в качестве отхода бутиловый спирт частично перерабатывается во фригит (сложный эфир олеиновой кислоты и бутилового спирта), используемый как добавка к некоторым резинам на основе СКБ с целью улучшения их морозостойкости.

В табл. 9.13 и 9.14 приведены данные, показывающие агрессивное действие олеиновой кислоты на металлы и некоторые неметаллические материалы. Эта кислота в нагретом состоянии вызывает коррозию не только черных, но и некоторых цветных металлов, в частности свинца и меди. На органические материалы олеиновая кислота действует как слабый растворитель, влияние которого резко возрастает с температурой.

В существующем производстве фригита для изготовления аппаратуры, соприкасающейся с олеиновой кислотой, использована углеродистая сталь, защищенная кислотоупорной футеровкой, а также легированная сталь Х18Н10Т. Из последней сделана цистерна для хранения олеиновой кислоты, обогревающие змеевики в других аппаратах, а также трубопроводы, которые на отдельных участках заменяются примерно раз в год. По-видимому, на этих линиях экономичнее использовать бакелитированные или эмалированные трубы.

Стальная емкость для сбора горячей (100° С) олеиновой кислоты, футерованная кислотоупорными плитками на диабазовой

Таблица 9.12

**Скорость коррозии металлов в фузельной воде
производства полидиенов**

Длительность лабораторных испытаний 75 ч, температура 80° С.

Металл или сплав	Скорость коррозии, мм/год	Металл или сплав	Скорость коррозии, мм/год
Алюминий	0,26	Сталь	
Медь	0,49	1Х21Н5Т	0,011
Титан ВТ 1-1	0,078	0Х21Н6М2Т	0,006
Сталь		Х17Н13М2Т	0,001
Ст. 3	1,5	Х23Н28М3Д3	0,001
2Х13	0,011	0Х23Н28М3Д3Т	0,004
0Х22Н5Т	0,011		

Таблица 9.13

**Скорость коррозии металлов и сплавов в технической
олеиновой кислоте [8—10]**

Металл или сплав	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
Алюминий (99,5%)	100	< 0,003
	130	0,005
	< 300	< 0,1
Алюминиевомарганцовистый сплав (Мп 1—2%)	20	< 0,01
	130	1,2
	20	< 0,01
Медь М2	100	< 0,1
	300	0,1—1,0
	20	< 0,01
Никель	170	0,18
	30	0,1—1,0
	204	> 1,0
Никелемедный сплав (Си 40%)	95	0,75
	130	0,051
	130	0,051
Сталь углеродистая	150	< 0,1
	200	> 10,0
	150	0,1—1,0
Стали хромистые	200	> 10,0
	150	0,1—1,0
	200	> 10,0
Х17, Х17Н2, Х17М2Т	150	0,1—1,0
	200	3,0—10,0
	150	< 0,1
Х25Т, Х28	200	< 0,1
	150	< 0,1
	200	< 0,1
Сталь хромомарганцовая (Мп 10%, Сг 18%)	150	< 0,1
	200	< 0,1
	150	< 0,1
Сталь хромомолбденовая (Сг 18%)	200	0,1—1,0
	300	1,0—3,0
	300	1,0—3,0
Стали хромоникелевые	150	< 0,1
	200	< 0,1
	150	< 0,1
1Х21Н5Т, 0Х22Н5Т	200	0,1—1,0
	300	1,0—3,0
	300	1,0—3,0
Х18Н10Т, 0Х18Н10Т	150	< 0,1
	200	< 0,1
	300	< 0,1

Продолжение

Металл или сплав	Температура, °C	Скорость коррозии, мм/год
Стали хромоникелемолибденовые 0X21H6M2T	150	< 0,1
	200	< 0,1
X17H13M2T, X17H13M3T	150—200	< 0,1
	300	0,1—1,0
Сталь 0X23H28M3ДЗТ	200—300	< 0,1
Чугун		
кремнистый С15	20	0,0076
	285	< 0,1
хромистый	150	< 0,1
хромомолибденовый	150	< 0,1
Цинк ЦЗ	20	> 10,0

Таблица 9.14

Стойкость неметаллических материалов в технической
олеиновой кислоте [11—17]

Материалы	Температура, °C	Стойкость
Антегмит АТМ-1	100	Стоек
Арзамит	20	Стойка
Асбовинил	60	Стоек
Асплит	20	»
Битуминоль	20	Относительно стоек
Винипласт	< 60	Стоек
Графит бакелитированный	100	»
Древесина		
непропитанная	20	Стойка
бакелитированная	60	»
Покрытие		
бакелитовое	100	Стойко
перхлорвиниловое	20	Относительно стойко
Полиамиды	20	Стойки
Полиизобутилен ПСГ	20	Нестоек
Полнметилметакрилат	< 60	Относительно стоек
Полистирол	< 60	Стоек
Полиэтилен	20	»
Резины на основе		
НК, СКБ, СКД, СКИ, СКТ	20	Нестойки
СКН-40 и тиоколов	20	Относительно стойки
Текстолит	50	Стоек
Фаолит А	50	»
Фторопласт-3	60	»
Фторопласт-4	100	»
Эбониты на основе НК, СКБ, СКН-26	60	»
Стекло, эмаль, фарфор, ситалл, керамика	100	Стойки

замазке, эксплуатируется свыше 10 лет, что подтверждает эффективность применения таких защитных покрытий.

Реакция этерификации осуществляется в две стадии, причем максимальная температура на первой стадии достигает 150°C , на второй — 200°C . Первая стадия реакции протекает в аппарате, который изготовлен из углеродистой стали и защищен кислотоупорными плитками, уложенными на кислотоупорной диабазовой замазке. Обогревающий змеевик выполнен из стали X18H10T. Аппарат этой конструкции работает 15 лет, причем коррозия наблюдается лишь в местах приварки штуцеров, где защита менее совершенна, чем на остальной поверхности. По истечении 14 лет работы пришлось также возобновить частично сварку на змеевике из нержавеющей стали.

Наряду с описанным реактором эксплуатируется аналогичный стальной реактор без антикоррозионной защиты, который после 2 лет работы находится в удовлетворительном состоянии.

Вторую стадию реакции этерификации проводят также в стальном аппарате, но меньшего размера, который служит около 20 лет. Обогревающий змеевик из стали X18H10T подвергается коррозии в зоне сварных швов, но благодаря периодическим ремонтам служит в общем так же долго, как и корпус аппарата.

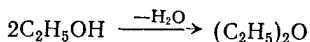
Образующаяся при реакции вода отгоняется из реакционной массы вместе с непрореагировавшим бутиловым спиртом. Конденсатор кожухотрубного типа, изготовленный из углеродистой стали, после 2 лет эксплуатации находится в удовлетворительном состоянии, но за этот период его несколько раз ремонтировали из-за коррозии трубок со стороны охлаждающей воды. Стальной мерник для приема конденсата служит свыше 17 лет, в течение которых он неоднократно подвергался текущему ремонту; в настоящее время ремонтировать мерник приходится уже через каждые 720 ч работы.

Аппаратура, подвергающаяся нагреву, естественно, корродирует намного быстрее. Так, например, в стальной насадочной колонне, в которой при 120°C испаряется бутиловый спирт, коррозия обогревающего змеевика в зоне сварных швов была обнаружена уже через 3 года после ввода аппарата в эксплуатацию. Стальные и чугунные спиртопроводы, работающие при 90 — 100°C , ремонтируются через каждые 720 ч, а на отдельных участках заменяются 2 раза в год. Бакелитирование, несомненно, позволило бы удлинить сроки эксплуатации труб в несколько раз.

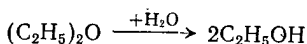
Полученный фригит-сырец и тем более товарный фригит действуют на углеродистую сталь при обыкновенной температуре умеренно. По данным лабораторных испытаний, проведенных на Казанском заводе СК, скорость коррозии стали Ст. 3 в этих продуктах составляет 0,072 и 0,037 мм/год. Поскольку потребитель — резиновая промышленность — не предъявляет высоких требований к

содержанию железа во фригите, его можно хранить и транспортировать в незащищенной стальной таре.

При каталитическом превращении спирта в бутадие-1,3 часть спирта подвергается дегидратации, в результате чего образуется этиловый эфир:



После отделения эфира от других побочных продуктов реакции, его подвергают гидратации



и получаемый при этом спирт возвращают в производственный цикл.

Коррозионные проблемы в отделении гидратации эфира в общем схожи с теми, которые возникают в печном цехе, где происходит каталитическое расщепление спирта. Это и понятно, так как в обоих процессах, наряду с другими побочными продуктами образуется в небольшом количестве уксусная кислота, которая и придает производственным средам коррозионную активность. Высокие температуры, характерные для процесса гидратации эфира, не позволяют применять на этом участке какие-либо покрытия. Таким образом, вопросы борьбы с коррозией сводятся к выбору коррозионностойкого металла.

На одном из заводов СК вертикальный кожухотрубный испаритель для испарения эфира выполнен из стали X18H9T. В межтрубной части испарителя проходит водяной пар с температурой 210° С, в трубах при 80° С испаряется эфир. После 7 лет эксплуатации испаритель находится в удовлетворительном состоянии. Следующий по ходу технологического процесса аппарат — перегреватель паров эфира — изготовлен из двух разнородных металлов: корпус — из стали Ст.3, а трубки и трубные решетки — из стали X18H9T. Проходящие по трубам пары эфира перегреваются до 230° С газами, выходящими из гидрататора с температурой 300° С. Этот аппарат, эксплуатируемый уже 15 лет, подвергается коррозии лишь с внутренней стороны стальной обечайки, которую заменяют новой каждые 2—3 года. Корродируют также и штуцеры на входе и на выходе из межтрубного пространства. В дальнейшем обечайку целесообразно изготавливать из двухслойной стали Ст. 3 + X18H10T.

На одном из заводов СК ранее был установлен перегреватель из нелегированной стали, который очень сильно корродировал, особенно на входе газов гидратации, и вскоре был заменен на аппарат с пучком труб из хромоникелевой стали.

Необходимые для проведения процесса гидратации водяные пары перегреваются дымовыми газами до 700° С в стальном змеевиковом перегревателе. Такая температура чрезмерно высока для углеродистой стали Ст. 20, из которой изготовлены трубы, и по-

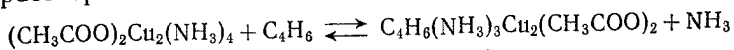
этому последние прогорают и заменяются новыми примерно один раз в 2—3 года.

Гидрататор, в котором протекает основная реакция превращения эфира в спирт, представляет собой вертикальный, заполняемый катализатором аппарат, изготовленный из стали Х18Н9Т. При 300° С в среде паров эфира, воды и спирта эта сталь корродирует медленно; за 3 года эксплуатации гидрататор ремонту не подвергался. Выходящие из гидрататора пары, пройдя перегреватель паров эфира, конденсируются в конденсаторе с трубками из стали Х18Н9Т, которые здесь служат достаточно долго. Далее эфироводно-спиртовая смесь разгоняется при 50—90° С на медной колонне с сетчатыми тарелками, эксплуатируемой уже 30 лет.

Кожухотрубный кипятильник для испарения эфироводно-спиртовой смеси, поступающей из куба медной колонны, целиком изготовлен из хромоникелевой стали Х18Н9Т. Выбор этого материала при отсутствии нержавеющей сталей с более низким содержанием никеля оправдан, так как аппарат работает в сравнительно тяжелых условиях. Через трубы кипятильника проходит эфироводно-спиртовая смесь, нагреваемая до 90° С, в межтрубное пространство поступает водяной пар с температурой 150° С. Кипятильник эксплуатируется без капитального ремонта девятый год. Сопряженный с колонной стальной дефлегматор для конденсации паров эфира имеет бакелитированные трубки, по которым протекает вода, в межтрубном пространстве находятся пары эфира.

Отогнанный эфир подвергается повторной гидратации, а водно-спиртовый конденсат проходит дальнейшую переработку в типовой колонне и конденсационной аппаратуре, которая с коррозионной точки зрения уже была рассмотрена выше. Регенерированный спирт возвращается на контактирование и снова превращается в бутадиен-1,3.

Получаемый описанным способом бутадиен-сырец после отмывки водой все еще содержит большое количество нерастворимых в воде примесей, большая часть которых приходится на долю псевдобутилена. Для очистки бутадиена-1,3 от псевдобутилена и других недопустимых примесей из числа олефиновых углеводородов на отечественных заводах СК применяют метод хемосорбции (поглощения) этих углеводородов аммиачным раствором уксуснокислой закиси меди. При взаимодействии с этой солью бутадиен-1,3 образует растворимое комплексное соединение:



Аналогичную реакцию можно написать и для псевдобутилена C_4H_8 , который однако сорбируется указанным поглощительным раствором в значительно меньшей степени, чем бутадиен-1,3. Известно, что растворимость бутадиена-1,3 в аммиачном растворе ацетата меди приблизительно в 10 раз больше растворимости бутилена.

Коррозионные проблемы на участке разделения углеводородов C_4 связаны не только с получением самого поглотительного раствора, но и с выделением из него меди, в тех случаях, когда стабильность раствора по тем или иным причинам нарушена. Это может произойти вследствие изменения предписанной рецептуры и режима приготовления или регенерации поглотительного раствора, вследствие чрезмерного повышения температуры или в результате попадания в раствор посторонних химических реагентов, а также и по другим причинам. Известен случай, когда в результате аварии в поглотительный раствор попал хладоноситель из охлаждающей системы, что привело к осаждению меди на многих участках аппаратов и трубопроводов, изготовленных из обычной углеродистой стали. Омеднение некоторых мест на внутренних стенках аппаратов в дальнейшем вызвало интенсивную контактную коррозию стали, являющейся анодом. Поскольку тонкий слой меди обычно держится на протравленной стальной поверхности прочно, действующие макроэлементы сохраняются очень долго. В такой частично омедненной аппаратуре коррозия, как правило, не приостанавливается и тогда, когда испорченный поглотительный раствор заменяется свежим. Привести аппаратуру в надежное рабочее состояние можно, лишь удалив с ее внутренней поверхности медные отложения, что очень трудно, а иногда и невозможно.

Абсорбционные колонны, в которых углеводороды C_4 поглощаются медно-аммиачным раствором при температуре от 0 до $-7^\circ C$, обычно изготовляют из нелегированной углеродистой стали, которая благодаря низкой температуре значительной коррозии не подвергается. Так, на Красноярском заводе СК абсорбционная колонна из стали Ст.3 служит уже 15 лет. Стальные десорбционные колонны, в которых температура достигает $90^\circ C$, почти повсеместно подвергаются сильной коррозии. Поражения сосредоточиваются преимущественно в выносных люках и в других местах с плохой циркуляцией раствора. Анализ продуктов коррозии одной из таких колонн показал, что в них содержится $\sim 57\%$ железа и 8% меди. В некоторых случаях футеровка люков кирпичом или плитками позволила удлинить срок их службы, но лишь на короткое время, поскольку крышки люков и места сварных сопряжений их с корпусом колонны оставались незащищенными.

В табл. 9.15 приведены экспериментальные данные о стойкости некоторых конструкционных и защитных материалов в нагретом аммиачном растворе уксуснокислой меди типичного состава, применяемого для извлечения бутадиена-1,3 (в *моль/л*): закиси меди 3,3, уксусной кислоты 6,0, аммиака 11. В правильно приготовленном и свежем растворе полированные образцы из Ст.3 значительной коррозии не подвергаются, однако в реальных условиях эксплуатации углеродистая сталь не является надежным материалом. Возможно, что в будущем удастся подобрать какие-либо стойкие

Таблица 9.15

Стоимость некоторых материалов в медноаммиачном растворе, применяемом при выделении бутадиена из бутадиен-бутиленовых смесей *

При испытании образцов использовались производственные концентрации смесей.

Материалы	Температура, °С	Условия испытаний	Стоимость
Сталь			
Ст. 3	100	Лабораторные	Относительно стойка
	100	Производственные	То же
X17	70—80	Лабораторные	Стойка (скорость коррозии 0,002 мм/год)
X18H10T	100	»	Стойка (скорость коррозии 0,0001 мм/год)
	100	Производственные	Стойка
Покрытие			
из бакелитового лака горячей сушки	100	Лабораторные	Относительно стойко
	100	Производственные	Нестойко
из гуммировочного состава на основе наирита НТ горячей вулканизации	20	Лабораторные	»
из фурилового лака ФЛ-1	100	»	Нестойко
	100	Производственные	»
	80—90	»	Относительно стойко
из фурилового лака ФЛ-4	100	»	Нестойко
из эпоксидной смолы ЭД-6 горячей сушки	70—80	»	»
из эпоксидной смолы ЭД-6 с 2% алюминиевой пудры	20	Лабораторные	Стойко
из эпоксидной смолы ЭД-6 с добавкой 30% арзамита-5	20	»	»

* Данные ВНИИСК, Воронежского и Карагайдинского заводов СК.

неметаллические покрытия для нелегированных сталей, но пока заводам следует ориентироваться на хромистые стали типа 1X13 или на хромоникелевые стали, обеспечивающие продолжительный срок службы десорбционных колонн и сопряженной с ними аппаратуры.

На Красноярском заводе СК в подогревателях поглотительного раствора трубки из стали Ст. 3 были заменены на трубки из стали 1X18H9T; срок эксплуатации аппарата между капитальными ремонтами увеличился с 3 до 7 лет. Десорбционные колонны,

изготовленные из хромоникелевой стали, успешно эксплуатируются на том же заводе около 10 лет. При чистке таких колонн иногда находят на внутренней поверхности налеты меди, но они легко смываются. Можно предположить, что это наносные слои меди, принесенной из соседней аппаратуры, так как контактного осаждения меди на хромоникелевой стали не происходит. Медь не вытесняется из растворов сернистой меди и других солей, даже подкисленных, и низконикелевыми сталями 1Х21Н5Т, 0Х22Н5Т и 0Х21Н6М2Т. Тем более, не происходит этого при контакте с растворами комплексных медно-аммиачных солей, и поэтому перечисленные выше стали также можно рекомендовать для изготовления десорбционных колонн и другой аппаратуры, в которой находится нагретый поглотительный раствор.

Технология очистки бутадиена-1,3 методом хемосорбции медно-аммиачным раствором описана в специальной литературе [2, 3]. Этот метод также используется для очистки бутадиена-1,3, получаемого из бутан-бутиленовых смесей. Дальнейшая переработка бутадиена, заключающаяся в ректификации, не связана с коррозионными проблемами.

В дефлегматорах и конденсаторах кожухотрубного типа, где возможно образование губчатого полимера, рекомендуется применять трубы из меди или из углеродистой стали с бакелитовым покрытием горячей сушки. Такое покрытие, как показывает опыт, — хорошее профилактическое средство, предотвращающее образование и рост губчатого полимера. Бакелитовое покрытие не только изолирует металл от бутадиена и делает поверхность более гладкой, но, по-видимому, и химически влияет на полимеризацию, поскольку сохраняющиеся в лакокрасочной пленке следы фенола ингибируют этот процесс.

В производстве бутадиена из этилового спирта для прокладок применяют преимущественно дивинил и паронит. Эти материалы обеспечивают герметичность в трубопроводах и аппаратах как с жидким, так и с газообразным бутадиеном и служат от 1 до 2 лет. При изготовлении уплотнений необходимо учитывать, что губчатый полимер прежде всего образуется в щелях и зазорах между фланцем и прокладкой, в особенности если прокладка пригнана неаккуратно и часть ее выступает внутрь.

Получение бутадиена из бутан-бутиленовых смесей

Этот способ основан на двухстадийном каталитическом дегидрировании бутана в бутилен и далее бутилена в бутадиен-1,3 [1—4]:

