МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.03.01 Химическая технология
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ
(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Совершенствование процесса получения добавки высокооктановой метанольной (ДВМ)»

Студент В.Д. Гаврилов
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Руководитель к.т.н., П.П. Капустин
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Анотация

Выпускная квалификационная работа 50 с., 6 рисунков, 11 таблиц, использовано 25 источников, в том числе 7 зарубежных.

Цель работы – является совершенствование процесса олигомеризации бутиленовой фракции для получения высокооктановой добавки ДВМ.

В теоретической части работы рассмотрена физико-химические основы процесса олигомеризации бутиленовой фракции, катализаторы. Выявлено, что необходимо разработать способ интенсификации процесса синтеза.

В ходе работы подобрали катализатор и произвели технологические расчеты стадии синтеза, а именно материальный и тепловой балансы процесса олигомеризации. Выполнен расчет объема загрузки катализатора и определены его основные размеры.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

Содержание

Введение…… 4

1 Литературный обзор……. 6

1.1 Общая характеристика процессов олигомеризации легких алкенов……. 6

1.2 Химизм и механизм процесса…….. 11

1.3 Катализаторы процесса……. 18

2 Технологическая часть……. 21

2.1 Описание технологической схемы процесса……....…… 21

2.1.1 Испарение бутиленовой фракции……. 21

2.1.2 Перегрев испаренной БФ-шихты в печи № 3/4 …….. 24

2.1.3 Синтез олигомеризата (процесс контактирования)…… 25

2.1.4 Охлаждение контактного газа и утилизация тепла отводимых газов……. 26

2.1.5 Выделение готового продукта (Установка Д-3)……. 28

2.2 Аналитический контроль процесса……. 28

2.3 Предлагаемое техническое решение…… 29

3 Расчетная часть…….. 31

3.1 Материальный баланс реактора……... 31

3.2 Тепловой баланс процесса…… 38

3.3 Расчет размеров основного аппарата…….. 42

Заключение……... 44

Список используемых источников……. 45

Введение

Общемировая тенденция к ужесточению требований экологической безопасности, предъявляемых к современным моторным топливам, ограничивает в них концентрацию как серо- и кислородсодержащих, так и ароматических соединений, что регламентируется государственными экологическими нормативами. Таким образом, возникает необходимость в альтернативных октанообразующих компонентах топлив. Принимая во внимание эти аспекты, продукты олигомеризации легких алкенов представляют собой важный класс соединений, применение которых возможно в качестве высокооктановых экологически чистых моторных топлив.

В процессах нефтепереработки выделяется значительное количество олефинов. Именно это является одной из причин повышенного внимания к ним как к сырью процесса олигомеризации. Пиролиз, дегидрирование парафинов, процессы крекинга (термического и каталитического) и т.д. – это процессы, в результате которых выделяются алкены. Поэтому, одним из наиболее эффективных направлений использования многотоннажных ресурсов этих газов является синтез жидких углеводородов как высокооктановых компонентов жидких топлив.

Целью работы является совершенствование процесса олигомеризации бутиленовой фракции для получения высокооктановой добавки ДВМ.

Задачи представленной работы:

1) Изучить физико-химические основы процесса олигомеризации бутиленовой фракции;

2) Рассмотреть механизм процесса олигомеризации и применяемые в процессе каталитические системы;

3) Изучить технологическую схему стадии олигомеризации установки получения высокооктановой добавки ДВМ ОАО «Тольяттикаучук»;

4) Предложить способ интенсификации процесса синтеза;

5) Произвести технологические расчеты стадии синтеза, а именно материальный и тепловой балансы процесса олигомеризации;

6) Выполнить расчет объема загрузки катализатора и определить его основные размеры.

1 Литературный обзор

1.1 Общая характеристика процессов олигомеризации легких алкенов

Бутен, один из наиболее представительных светлых олефинов, избыток в химикате. промышленность. В частности, бутен может быть произведен синтезом Фишера-Тропша и дегидрированием бутана. Кроме того, метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) является запрещеным во многих странах, что также приводит к значительному избытку бутена по сравнению с этиленом и пропилена.

В этих условиях большинство нефтеперерабатывающих заводов сталкиваются с серьезной проблемой большо избытка бутилена из-за снижения спроса, что является насущной проблемой, которую необходимо решить. Одним из наиболее эффективных способов использования излишков бутена заключается в преобразовании светлых олефинов в жидкое топливо посредством олигомеризации.

Олигомеризацией алкенов является процесс ограниченной полимеризации, при котором из низших алкенов образуются жидкие продукты непредельного типа. Создающиеся молекулы при ходе процесса обладают в своем составе от 2 до нескольких десятков частей первоначального мономера (принимают от 4 до 20 атомов углерода). Процесс олигомеризации проходит по формуле:

$$mC_nH_{2n} \rightarrow (C_nH_{2n})_m \quad (1)$$

Открытие олигомеризации бутилена в составе серной кислоты при использовании фтористого бора принадлежит российскому ученому Бутлерову А.М. Первым открывшим полимеризацию этилена стал В.Н.Ипатьев. В 1913 году утвердил способность протекания высокотемпературной олигомеризации этена без катализатора при давлении

выше нормального. А именно полимеризации этилена и изобутилена при наличии глинозема, хлоридов цинка и алюминия.

Создание фосфорно-кислотного катализатора обеспечило осуществление первого промышленного процесса полимеризации непредельных газообразных углеводородов каталитического крекинга. [1].

Олигомеризация олефинов проходит при температуре не выше 500 С* и атмосферном давлении [2]. Реакция экзотермическая, следовательно, происходит выделение тепла: на 1 моль алкена, участвующего в олигомеризации, приходится около 70 кДж тепла. При этом важно учитывать, что в газовой среде образование тепла характеризуется более высоким значением, чем в среде жидкой. Это влечет за собой необходимость извлечения съема избыточного выделение тепла реакции. Но в газовой, и в жидкой средах в большинстве случаев, значение теплоты постепенного присоединения мономерных частей остается постоянным.

Олефины, которые образуются при олигомеризации имеют линейную, разветвленную структуру с присутствием непредельной связи в α-положении или внутри углеродной цепочки.

Продуктами олигомеризации легких алкенов, несущими наибольшую ценность, являются углеводороды фракций C_6–C_{22}, которые в дальнейшем используются как компоненты к моторным топливам. Условия создания процесса сопоставляются так, чтобы в итоге получить более высокий процент разветвленных димеров бутена, создающих разветвленные структуры октанов после процесса гидрирования. В том числе изооктан (2,2,4-триметилпентан) с исследовательским октановым числом (ИОЧ) и моторным октановым числом (МОЧ) равным 100.

Олигомеризация углеводородов С4 с одной двойной связью протекает с образованием следующих компонентов при использовании кислотного катализатора:

- 2,2,4-триметилпентен,
- 2,2,3-триметилпентен,

- 2,3,4-триметилпентен,

- 3,4,4-триметилпентен,

- 2,2-диметилгексен,

-3,4-диметилгексен.

В прямой зависимости от параметров протекания реакции (температуры, давления), а также сущности катализатора находятся структура и количество продуктов процесса. С помощью распределения типа Шульца-Флори можно регулировать распределение продуктов олефинов в олигомеризации этилена на никельсодержащих катализаторах с помощью следующего уравнения:

$$K = \frac{C_{(n+2)}}{C_n} \qquad (2)$$

где K – фактор роста (отношение скорости роста цепи к скорости замещения, K < 1);

C_n – число молекул α-олефинов с длиной цепи n;

$C_{(n+2)}$ – число молекул α-олефинов с длиной цепи (n+2), следующий член ряда.

Процесс полимеризации углеводородов С4 с непредельной связью представляет собой протекание нескольких последовательных и параллельных превращений [4].

Углеводороды С4 и С6, имеющие в своей структуре двойные связи, способны димеризоваться (рис. 1).

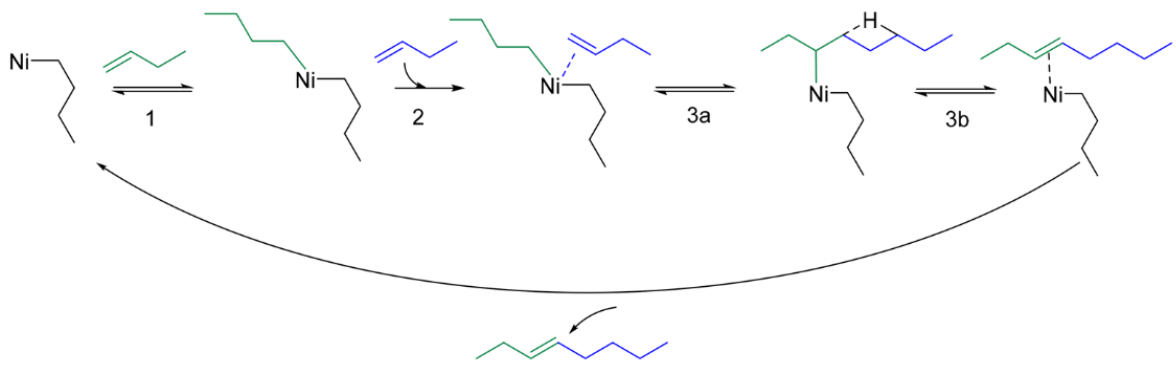


Рисунок 1 – Процесс димеризации бутена на никелевом цеолитном катализаторе

Дальнейший рост цепи приводит к образованию высших олигомеров разветвленной структуры.

Образование линейных олефиновых димеров является результатом соединения альфа-олефинов "голова к голове". Начиная с гидридного соединения с металлом, первым шагом является (1,2) вставка альфаолефина для генерации первичного алкильного соединения. Затем следует (2,1) вставка олефина в алкильную связь металла, после чего образуются линейные изомеры диммеров путем цепного переноса (β-H-элиминирование в металл или β-H- перенос в мономер) (рис. 2).

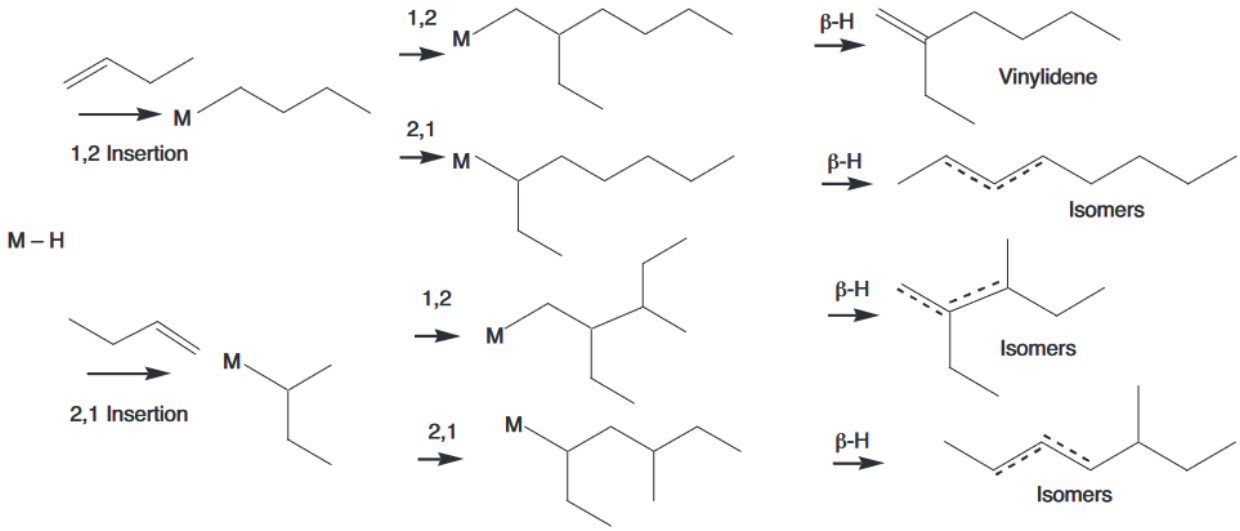


Рисунок 2 – Механизм димеризации

Участие кислотосодержащих катализаторов в процессе становится причиной протекания большей части побочных реакций, уменьшающих селективность олигомеризации. А точнее процессов изомеризации, крекинга, пгидрирования/дегидрирования, ароматизации.

Побочные реакции процесса олигомеризации активируются при повышенных температурах процесса. Наибольший отрицательный эффект на качество продукта оказывают реакции гидрирования/дегидрирования.

Такие параметры как: состав катализатора, температура и давление процесса, состав потока сырья и объемная скорость подачи сырья, влияют на термодинамическое равновесие основной реакции. Зная состав мономера и катализатора, а также парамеры процесса, можно предположить степень разветвления цепи.

Прямое воздействие на температуру реакции осуществляются составом катализатора, а также его структурными свойствами. Допустимый промежуток – от комнатной температуры до 375 ^{o}C. Интервал 150-250^{o}C является оптимизированным для реализации реакции, где в качестве катализатора применяется твердая фосфорная кислота (ТФК). Промежуток 120-200^{o}C для катализаторов на основе аморфных алюмосиликатов, для цеолитных катализаторов – 190-375^{o}C. Активация процесса при температуре менее 100^{o}C при применении катализаторов на основе ионообменных смол.

Находящиеся в составе катализатора олигомеризации анион-модифицированные оксиды металлов активируются при 140–180^{o}C. При этом, более чем 28^{o}C- сульфатированный диоксид титана. Олигомеризация этилена протекает в присутствии никельсодержащих катализаторов на основе анион-модифицированных оскидов металла при температуре 20^{o}C, а при 120–150^{o}C-на основе аморфных алюмосиликатов и цеолитов.

Повышение скорости основной реакции и реакций деструкции молекул характерно для любого катализатора процесса олигомеризации вне зависимости от его состава и структурных характеристик.

В процессе олигомеризации происходит постепенное снижение количества реакционной смеси, что в конце концов смещает равновесие в сторону образования олигомера в условиях высокого давления.

От природы используемых реагентов зависит степень олигомеризации и выход целевых и побочных продуктов Для непредельных углеводородов характерен спад активности в процессе олигомеризации в данном ряду: изобутилен > бутен-1 > бутен-2 > пропилен > этилен.

При снижении объемной скорости подачи сырья увеличиваются степень превращения олефинов и селективность образования тримеров и тетрамеров [5]. Возможность появления полимеров со значительной молекулярной массой повышается при ходе процесса в условиях с низкими температурами. В случаях, где температура процесса возрастает до больших показателей, в продуктах преобладают димеры. Диолигомеризации-обратный процесс, возникающий по причине дальнейшего роста температуры.

Интервал концентрации реагентов позволяет ограничивать степень олигомеризации и селективность реакции. Высокая концентрация повышает выход димеров, создавая препятствие содимеризации образовавшихся продуктов димеризации и реагента.

1.2 Химизм и механизм процесса

Получение компонентов высокооктановых компонентов бензина методом олигомеризации осуществляется из бутиленовой фракции в условиях высокой температуры и в присутствии катализаторв.

Синтез производится по следующей схеме (рис. 3):

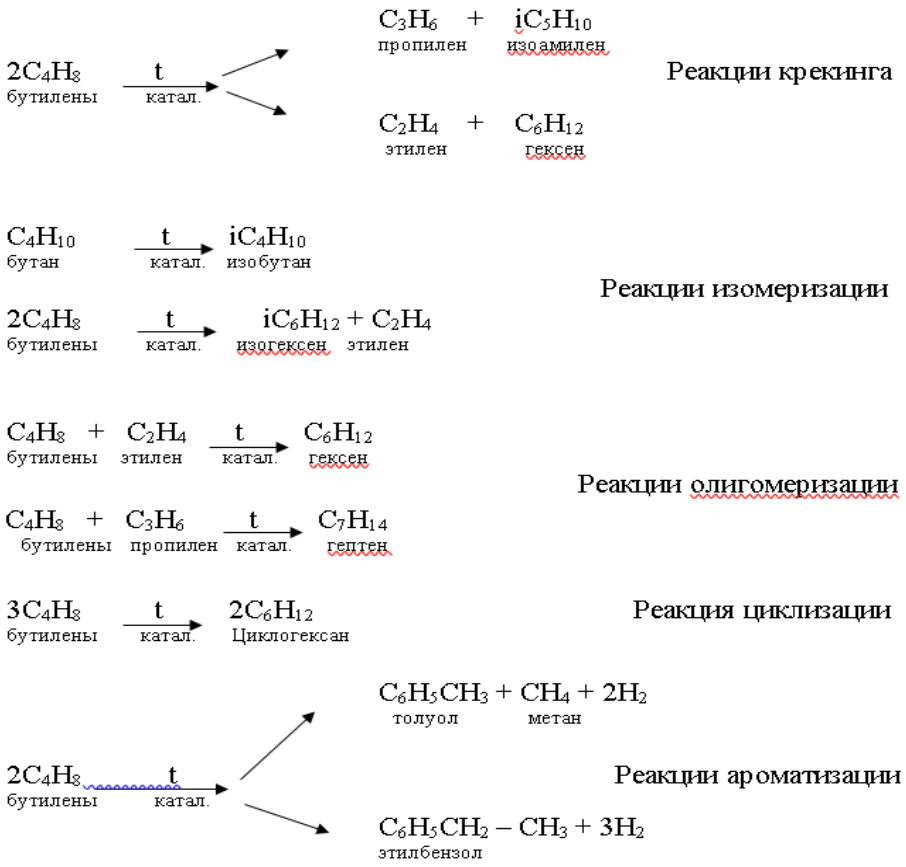


Рисунок 3 – Реакции, протекающие в процессе олигомеризации

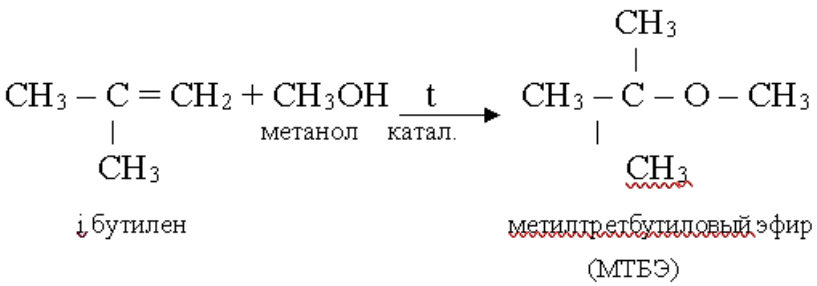
Т.к. процесс олигомеризации является сложным многореакционным процессом, то в продуктах синтеза могут быть обнаружены другие изоалканы и нафтены.

Около 25% от общего количества протекающих реакции занимают реакции крекинга и ароматизации. В результате данных реакций происходит поглощение тепла.

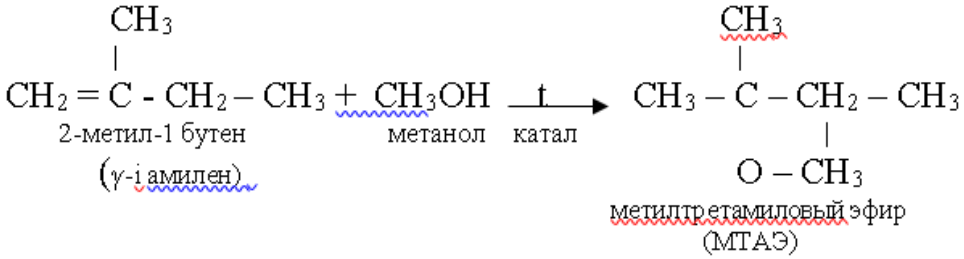
Остальной процент реакций синтеза занимают процессы изомеризации, олигомеризации и циклизации, которые протекают с образованием большого количества теплоты.

Получается, что интегрированный тепловой эффект процесса синтеза олигомеризата из бутиленовой фракции является положительным.

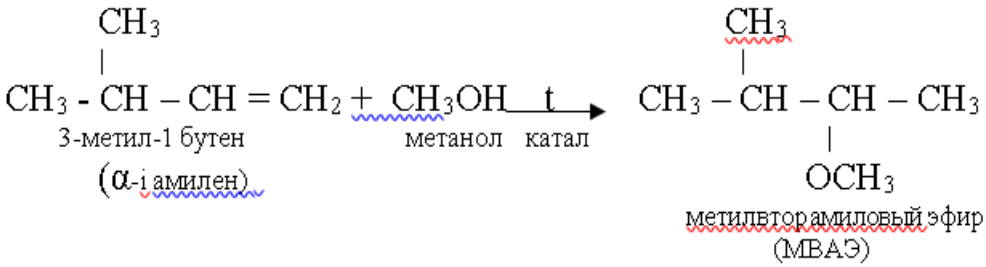
Взаимодействие метанола и изобутиленом осуществляется по следующей реакции:



Также возможны реакции метанола с производными углеводородов С5, а именно γ-i-, *β*-i- и α-*i* амиленов. Описанные реакции протекают согласно следующему уравнению:



Для *β*-i амилена характерна реакция образования метилвторамилового эфира (МВАЭ) согласно уравнению:



В зависимости от природы активных промежуточных продуктов (карбокатионов, карбоанионов или свободных радикалов), большое число

различных катализаторов вызывают катионную, анионную или радикальную олигомеризацию.

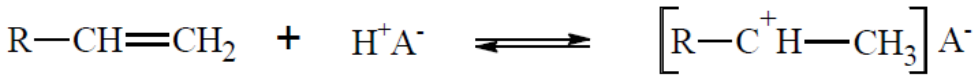
Процесс жидкофазной каталитической олигомеризации непредельных углеводородов притекает осуществляется в присутствии кислотных катализаторов по ионному механизму, в результате которого происходит выделение карбкатионов.

Жидкофазный процесс может быть осуществлен в присутствии гомогенной каталитической системы (серная, фосфорная кислоты, катализаторы Фруделя-Крафтса и др.), а также гетерогенных каталитических систем с кислотными активными центрами (алюмосилликаты в кристаллической и аморфной формах, оксиды металлов и т.д.).

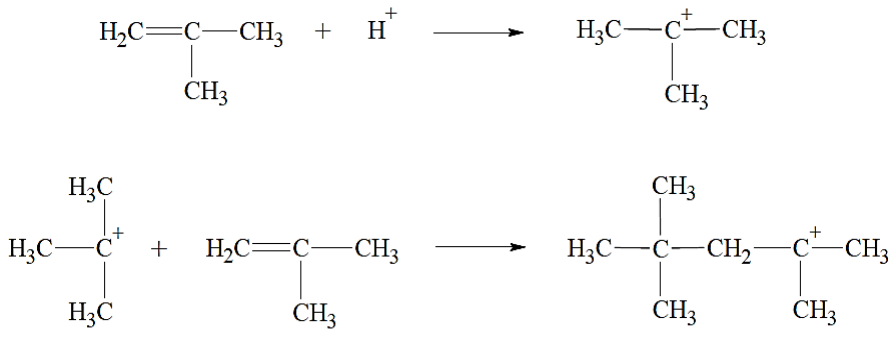
Рост реакционной способности и активности низкомолекулярных алкенов при использовании кислотных катализаторов возникает за счет повышенной термодинамической стабильности трет-алкилкатионов в сравнении с вторичными или первичными, вызванный эффектом σπ-сопряжения, описывается следующим образом:

этилен < пропилен < бутилены < изобутилен.

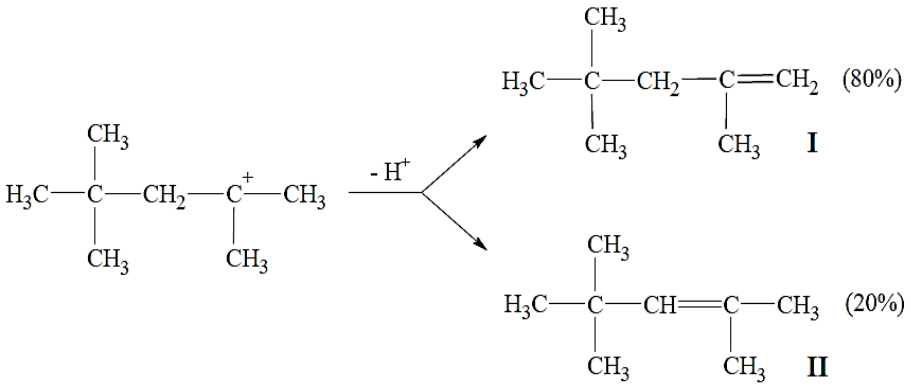
Описание закономерности процесса олигомеризации алкенов в присутствии кислотных центров катализаторов впервые был представлен Уитмором. Основан данный механизм на образовании карбений-ионов путем взаимодействия протонов водорода с непредельными углеводородами [7]:



Ознакомимся с механизмом ступенчатой олигомеризации изобутилена. Процесс проходит таким образом, что к молекуле олефина присоединяется протон с поверхности катализатора и образуется трет-бутильный карбокатион, способный присоединяться к другой молекуле изобутилена:

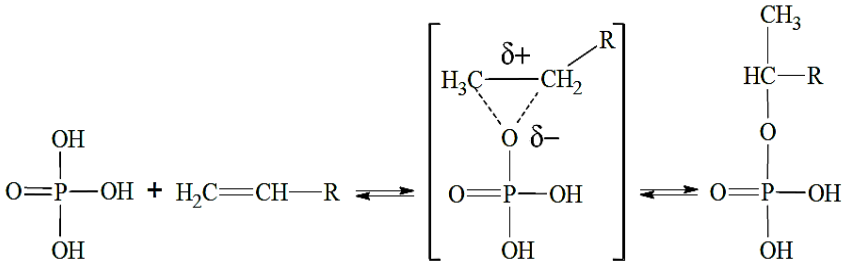


Образующийся карбкатион способен к дальнейшему росту цепи путем взаимодействия с изобутиленом, или же к стабилизации путем отщепления протона, как показано на схеме ниже:



Таким же образом ведет себя карбкатион тримера, полученный в результате присоединения изобутилена к карбкатиону димера. Он также может стабилизироваться, а может вступать в реакцию с молекулой исходного олефина.

Отрыв протона трет-октильным карбокатионом происходит быстрее от первичного атома углерода, чем от вторичного, в четыре раза, что определяет дальнейшее соотношение изооктена-1 (I) и изооктена-2 (II) в продуктах реакций.



Количество олигомеризованного изобутилена зависит от нескольких факторов, а именно:

- скорости образования олигомеров;

- соотношения скоростей реакций роста и обрыва цепи.

Обрыв цепи характеризуется переходом протона от карбкатиона к катализатору.

Количество и состав продуктов реакции зависит от выбранной каталитической системы. Так, например, при использовании кислот (серной или фосфорной) в реакционной массе преобладают сложные алкиловые эфиры применяемых кислот. В результате процесса олигомеризации, протекающего в присутствии таких сложных эфиров, продукт синтеза содержит большое количество (от 30 до 45%) триметилпентенов различной структуры. Вторым по количеству является диметилгексен (до 35%).

При использовании твердой фосфорной кислоты (ТФК) в качестве катализатора реакционная масса содержит в себе три- и тетразамещенные изобутилена, способные к образованию тяжелых углеводородов.

Количество диметилгексенов преобладает в реакционной смеси с участием алюмосиликатов в качестве катализатора. Также реакционная смесь содержит небольшие количества триметил- и метилгептены.

Наибольшее количество диметилгексенов (около 80%) образуется с участием в качестве катализатора мезопористого алюминиевого кремнезема микрокристаллической структуры. Количество триметилпентенов не превышает 10% [8].

В случае применения гетерогенных катализаторов процесса механизм процесса олигомеризации можно описать согласно схемам кислотного катализа в растворах.

Взаимодействие протона катализатора с молекулой олефина протекает на каталитической поверхности, в результате чего образующиеся карбкатионы не способны перемещаться свободно в растворе, а адсорбированы на твёрдой поверхности.

Считается, что инициирующей является реакция между кислотными центрами гетерогенного катализатора и π-электронами алкена, в результате которой получается Н-связанный предшественник (рис. 4, 5).

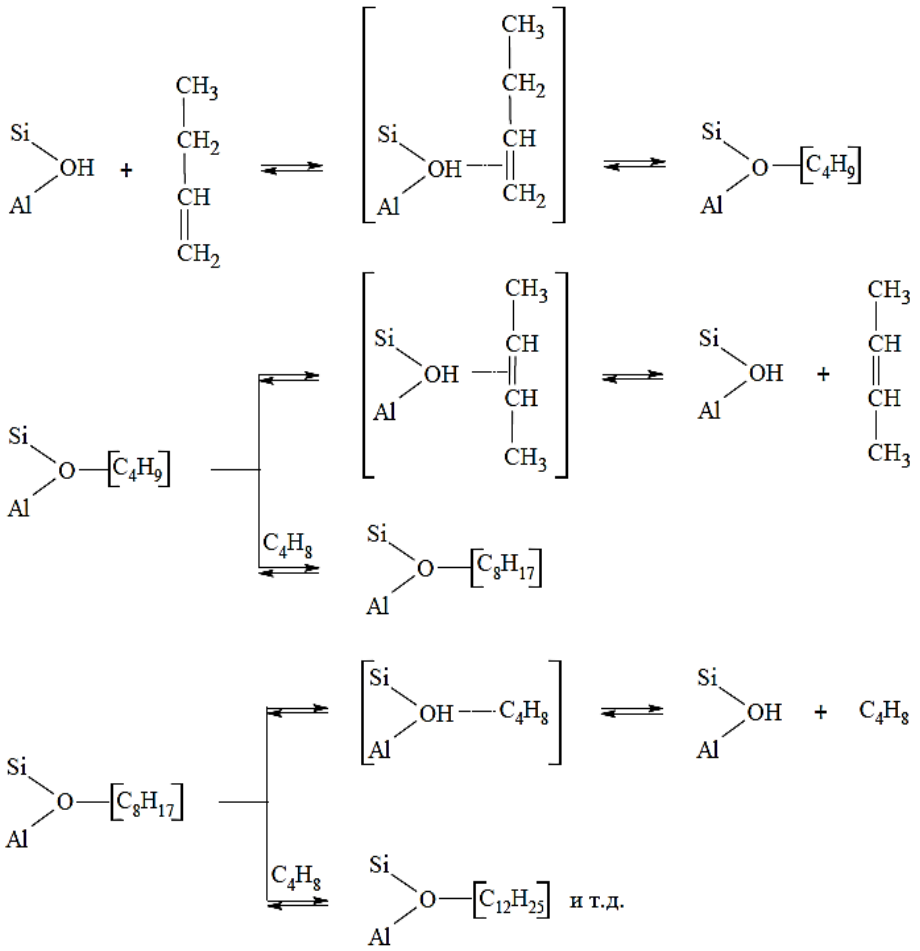


Рисунок 4 - Катионный механизм олигомеризации 1-бутена на цеолитном катализаторе

После чего происходит полный перенос протона с получением адсорбированных карбокатионов.

Обрыв цепи в таком процессе основан на десорбции продуктов с поверхности катализаторов.

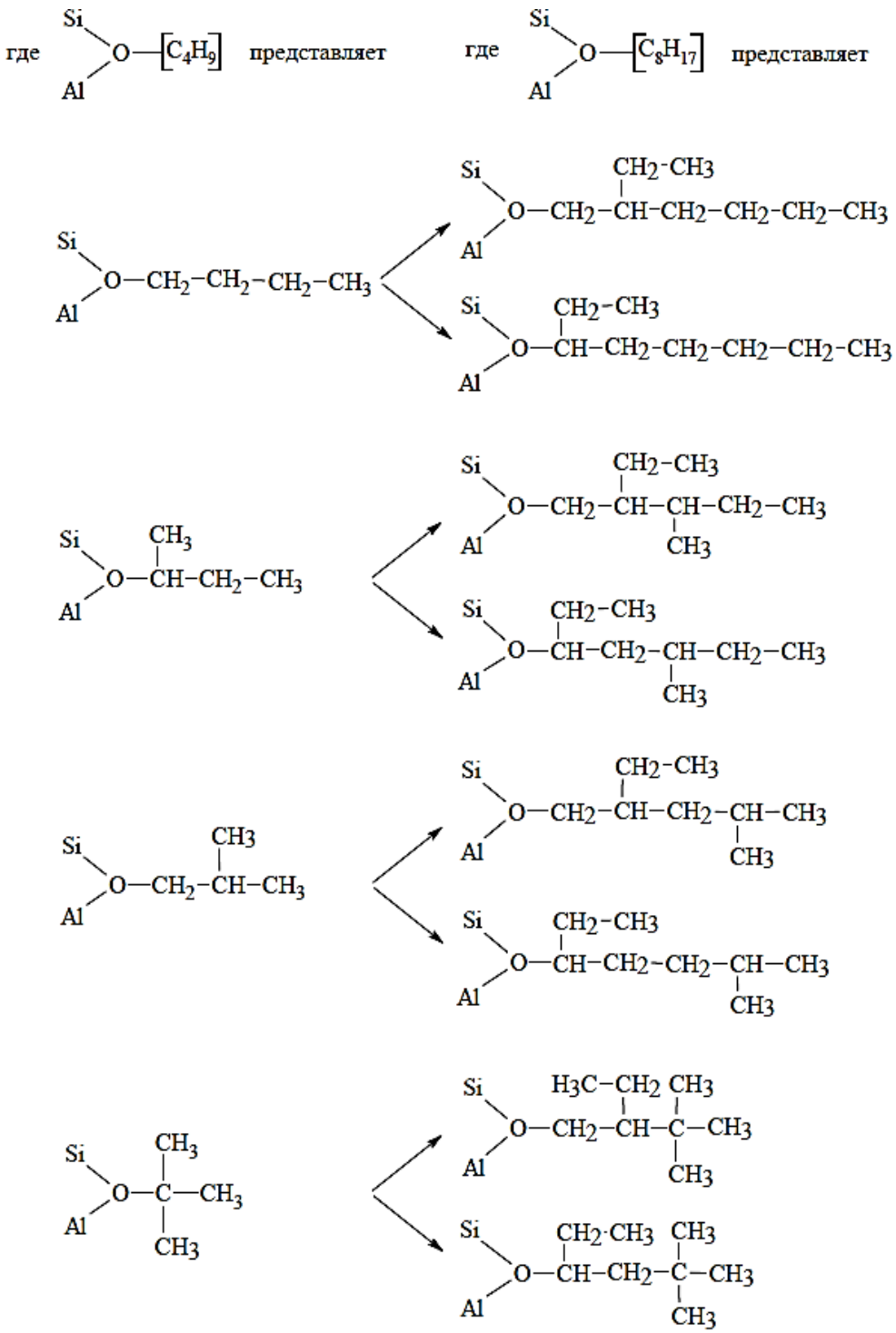


Рисунок 5 - Катионный механизм олигомеризации 1-бутена на цеолитном катализаторе (продолжение)

1.3 Катализаторы процесса

Светлые олефины обычно олигомеризуются с помощью гомогенных и гетерогенных катализаторов. Поэтому исследования катализаторов, несомненно, носит решающее значение для развития олигомеризации.

В последние годы большинство процессов коммерческой олигомеризации проводилось с использованием гомогенных катализаторов. Тем не менее, использование однородных катализаторов вызывает множество проблем, таких как необходимость сложного процесса очистки (как правило, трудно удалить однородный катализаторов от продуктов) и загрязнения. В связи с этими вопросами растет интерес к исследования гетерогенных катализаторов олигомеризации.

До настоящего времени коммерческая технология олигомеризации бутена достигла больших успехов с использованием гетерогенных катализаторов, особенно твердой фосфорной кислоты (SPA), производимой компанией Universal Oil Products Company (UOP), которая уже более 80 лет используется в качестве коммерческого олигомеризационного катализатора.

Генерируемые жидкие продукты представляют собой преимущественно бензиновые фракции, получаемые путем олигомеризации с помощью катализатора. Однако SPA легко поддается растворению и может загрязнять окружающую среду из-за присутствия кислоты. Хуже того, отработанный катализатор не подлежит вторичной переработке в ходе процесса.

В связи с повышенным вниманием к вопросам охраны окружающей среды, большое внимание привлекают экологически чистые твердые кислотные катализаторы. Среди многочисленных твердых катализаторов широко изучаются цеолитные материалы, содержащие уникальную поровую структуру и кислые участки, благодаря их более легкой регенерируемости, меньшим проблемам загрязнения окружающей среды и большей гибкости распределения углеводородного продукта. Кроме того, цеолиты широко

используются в качестве твердокислотных катализаторов в нефтяных процессах. Многочисленные исследования были посвящены изучению олигомеризации легких олефинов с использованием цеолитов и направлены на оптимизацию цеолитов.

В частности, среди традиционных цеолитов широко используется H-ZSM-5 со средними размерами пор и системой пересекающихся каналов. Кроме того, H-ZSM-5 может рассматривается как один из наиболее потенциальных катализаторов для замены фосфорной кислоты в процессах превращения бутенов в бензиновый дистиллят.

В частности, широко изучалась олигомеризация светлых олефинов над микропористыми цеолитами. Однако фатальным недостатком микропористых цеолитов является их быстрая дезактифация. потому что материалы связаны с ограничениями внутренней диффузии. Предполагается, что быстрая деактивация катализатора вызвана блокировкой пор, что оказывает вредное воздействие на каталитическую стабильность.

Прогресс в мезопористых материалах достаточен для того, чтобы избежать диффузионного ограничения цеолита. Тем не менее, мезоструктурированные твердокислотные катализаторы демонстрируют более низкую гидротермальную стабильность. и более слабую кислотность, чем у микропористых цеолитов, что сильно ограничивает их применение. в нефтехимической промышленности.

В последнее время потенциальные заменители вышеперечисленных катализаторов это композиты, содержащие как микропоры, так и мезопоры (т.е. иерархические пористые катализаторы). Интересно, что обработка щелочью является эффективным и простым методом получения мезопор и регулирования кислотности внутри цеолитов.

Например, изучено образование мезопор в ZSM-5 путем обработки щелочью и использования для олигомеризации пропина и пентена, что указывает на то, что синергетический эффект между иерархической структурой и кислотными центрами имеет решающее значение для

получения оптимального катализатора (высокая конверсия и хорошая стабильность) [9-13].

В качестве катализатора процесса олигомеризации на предприятии ОАО «Тольяттикаучук» используется ИК-17М, качество которого должно соответствовать требованиям ТУ 2177-008-07622236-2006. Характеристики данного катализатора представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Катализатор ИК-17М [14]

Показатель	Значение
Структурная форма	тип ZSM
Внешний вид	Цилиндры от белого до светло-кремового цвета
Диаметр гранул	от 3 до 5 мм
Фракционный состав гранул:	
- до 3 мм	не более 8%
-до 15 мм	не более 10%
Содержание цинка	от 2 до 5%
Прочность на раздавливание	не менее 5 МПа
Удельная поверхность	не менее 250 м2/г
Насыпная плотность	от 0,7 до 0,95 г/см3
Содержание оксида алюминия	не более 23%

Выводы к главе 1:

Олигомеризация бутиленовой фракции является сложным процессом, включающим в себя множество последовательно-параллельных реакций. Состав продуктов процесса и выход целевых компонентов зависит прежде всего от выбранной каталитической системы. Таким образом, все внимание научного сообщества направлено на поиск каталитической системы, обеспечивающей максимально возможный выход целевой фракции, при этом отвечающей требованиям технико-экономических показателей процесса, а именно сроку бесперебойной службы и стоимости.

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы процесса

2.1.1 Испарение бутиленовой фракции

Бутиленовая фракция (в дальнейшем БФ) из емкостей № 5/1,2 отделения Д-1 насосом № 6/2,3 и бутановая фракция (в дальнейшем БФ-рецикл) из емкости № 133 отделения Д-5 установки Д-3 насосом № 134/1,2, подаются в установку Д-6, предварительно смешиваясь в заданном соотношении. Полученная БФ – шихта подается в испаритель № 101.

Давление воздуха КИП на вводе на установку выдерживается регулятором давления поз.610/2, регулирующий клапан установлен на этой линии.

При давлении (поз. 610/1) воздуха КИП на вводе на установку Д-6 $\leq$ 2,0 кгс/см^2 срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз. 949.

При давлении (поз. 610/2) воздуха КИП после регулирующего клапана $\leq$ 1,2 кгс/см^2 и $\geq$ 1,6 кгс/см^2 срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949.

Для оперативного контроля за потоками сырья, побочных и готовых продуктов при производстве ДВМ смонтирована автоматизированная система коммерческого учета АСКУ-ДВМ на установках Д-3, Д-6, которая включает в себя персональный компьютер (ПК), установленный в операторные установки Д-3, также показания выведены в АСОДУ.

Расход, плотность и температура БФ из отделения Д-1 измеряются узлом оперативного учета БФ, представляющим собой измерительную линию на базе массового расходомера ROTAMASS RCCT38 поз. 301 и регистрируется на персональном компьютере (ПК) в операторные установки Д-3 и в АСОДУ.

Испарение исходной фракции осуществляется в испарительном аппарате №101, в межтрубном пространстве которого циркуллирует горячая вода, поступающая из печей №3(3,6). Такая организация позволяет отделить углеводороды от капель жидкости.

Температура БФ – шихты на выходе из испарителя № 101 регистрируется прибором поз.708/4.

При уровне (поз. 855) БФ-шихты в испарителе № 101≤ 30% и ≥ 80% срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949.

Давление в испарителе № 101 выдерживается регулятором давления поз. 854, регулирующий клапан установлен на линии обратной горячей воды из испарителя № 101.

При давлении (поз. 854) в испарителе № 101 ≥ 9,5 кгс/см^2 срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949, а при давлении ≥ 10,0 кгс/см^2 срабатывает противоаварийная защита (ПАЗ) на блоке аварийной сигнализации поз.949, при этом автоматически закрывается электрозадвижка А-310 на линии БФ-шихты в испаритель № 101 и клапан поз.854 на линии обратной горячей воды из испарителя № 101.

При давлении ≤ 9,0 кгс/см^2 в линии БФ из отделения Д-1(поз. 933) или в линии БФ-рецикла из отделения Д-5 (поз. 932) в испаритель № 101 срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949.

Для прекращения подачи БФ-шихты в испаритель № 101 технологической схемой предусмотрено дистанционное (из операторной) закрытие электрозадвижки А-310 (время срабатывания 21 сек.).

В нижней и верхней крышках испарителя № 101 смонтированы сепарационные отбойные пластины.

При появлении воды в нижней крышке испарителя № 101, срабатывает датчик поз. 965, выдается звуковой и световой сигнал в операторной на блоке аварийной сигнализации поз.949.

В нижней части аппарата №101 происходит накопления жидких углеводородов, которые спустя определенный период времени сбрасывается в коллектор, предназначенный для хранения контактного газа.

Для защиты от завышения давления испарителя № 101 на линии испаренной БФ-шихты в печь № 3/4 установлен ППК ($Р_{откр}$ = 12,0 кгс/см^2). Сброс после ППК производится через емкость № 32 в факельную сеть.

Имеется возможность ручного стравливания газообразных углеводородов из испарителя № 101 через емкость № 32 в факельную сеть при подготовке его к ремонту или останове для перевода системы синтеза олигомеризата с контактирования на регенерацию катализатора в реакторе Р-3.

Расход газа из емкости № 32 на факел регистрируется прибором поз.5054.

При расходе (поз.5054) из емкости № 32 в факельную сеть ≥ 20 % шкалы прибора срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949.

При уровне (поз. 950) в емкости № 32 ≥ 20% шкалы прибора срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949.

В районе аппаратов № 32, № 101 установлен датчик довзрывных концентраций поз. 930. При появлении загазованности выдается звуковой сигнал по месту, световой и звуковой сигналы в операторной на приборе поз. 974.

Предусмотрена возможность подачи части БФ из установки Д-6 в линию БФ - рецикла отделения Д-5 и далее в отделение Д-1, из-за недостаточной мощности системы синтеза олигомеризата установки Д-6 по переработке БФ.

Расход БФ из установки Д-6 в отделение Д-5 регистрируется прибором поз. 5081.

Для прекращения её подачи предусмотрено дистанционное (из операторной) закрытие пневмоотсекателя поз. 968.

2.1.2 Перегрев испаренной БФ-шихты в печи № ¾

Испаренная БФ-шихта из испарителя № 101 с температурой 50÷100 ^{0}C поступает в змеевики печи № 3/4, где перегревается до температуры 280÷380 ^{0}C.

Расход испаренной БФ-шихты в печь №3/4 выдерживается регулятором расхода поз. 801, регулирующий клапан установлен на этой линии.

Перегрев испаренной БФ-шихты в змеевиках печи № 3/4 осуществляется за счет сжигания топливного газа в горелках печи.

Для дистанционного (из операторной) прекращения подачи испаренной БФ-шихты в печь № 3/4, установлена электрозадвижка № 305 (время срабатывания 43 сек.).

Температуры дымовых газов на своде, перевале и борове печи № 3/4 регистрируются прибором поз.708/4.

Вентилятором Д-20/1,2 в горелки печи №3/4 подается загрязненный (дутьевой) воздух из сушилок установки Е-2 с целью повышения селективности и ускорения процесса горения и предотвращения выброса загрязненного воздуха в атмосферу.

Для безаварийной работы печи №3/4 предусмотрены:

- световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949:

  - при давлении (поз. 6006) ≤ 79 кгс/м^2 дутьевого воздуха, подаваемого к горелкам печи № 3/4 от вентилятора Д-20/1,2.

- противоаварийная защита (ПАЗ) автоматическое закрытие пневмоотсекателя поз. 926 на линии топливного газа в печь № 3/4 на блоке аварийной сигнализации поз.949:

  - при давлении (поз. 926 и поз. 807) ≤ 0,25 кгс/см^2 топливного газа в печь;
  - при разрежении (поз. 927/4) ≤ 2,0 кгс/м^2 в борове печи;

- при давлении (поз. 928) ≤ 79 кгс/м^2 дутьевого воздуха, подаваемого к горелкам печи № 3/4 от вентилятора Д-20/1,2;
- при прекращении (поз. 801 (804, 895, 8024, 897)) подачи сырья, пара, азота (ингаза), азота, технологического воздуха (одновременно) в змеевики печи № 3/4.

Для защиты печи № 3/4 от попадания внутрь нее горючих газовпредусмотрена подача пара на паровую завесу, осуществляемая открытием электрозадвижки № 3/4 дистанционно (из операторной).

При разрыве змеевика в печи № 3/4 предусмотрена продувка топочного пространства печи паром.

В закрытой галерее в районе 2-3 системы и на наружной установке в районе печей № 3/3,4 установлены датчики довзрывных концентраций поз. 912 и поз 973/3. При появлении загазованности выдается звуковой сигнал по месту, световой и звуковой сигналы в операторной на приборе поз. 974, автоматически включаются аварийные вытяжные системы в закрытой галерее.

2.1.3 Синтез олигомеризата (процесс контактирования)

Перегретая до температуры 280-380^{o}С исходная углеводородная фракция направляется в реакционный аппарат Р-3.

Перегретые пары БФ-шихты проходят по реактору Р-3 сверху вниз.

Реактор Р-3 загружен катализатором, на котором происходит синтез высокооктановых компонентов из БФ-шихты.

Катализатор распределен по высоте реактора на два слоя.

Синтез осуществляется в условиях избыточного давления (р=2,0 ÷ 9,0 кгс/см^2) и повышенных температур (Т=280 ÷ 460 °С). При этому скорость подачи исходной углеводородной фракции составляет от 700 до 1800 час$^{-1}$.

Для оперативного контроля за температурой в слоях катализатора, через каждые 290 мм установлены термопары (20 шт.), показания которых регистрируются на приборах поз.7045, поз. 7046.

По высоте реактора Р-3 установлены термопары (4 шт.) для замера температуры поверхности стенки, показания регистрируются на приборе поз.7046.

При температуре (поз.7046) стенки реактора ≥ 400^0С срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949.

Давления верха и низа реактора Р-3 регистрируются приборами поз. 6053, 6054 (соответственно).

При давлении (поз.6053) верха реактора Р-3 ≥ 9,0 кгс/см^2 срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949.

Процесс получения высокооктановых добавок к автомобильным бензинам характеризуется выделением избыточного количества тепла. В связи с этим предусмотрена подача БФ-рецикла с температурой 10÷25 ^{0}С из отделения Д-5 на второй слой катализатора с целью снижения температуры реакционной массы после первого каталитического слоя (с целью снижения скорости реакций крекинга, коксообразования).

Расход БФ-рецикла из отделения Д-5 на второй слой катализатора выдерживается регулятором расхода поз. 8026, регулирующий клапан установлен на этой линии и задается в зависимости от температуры в верхних точках второго слоя катализатора и от концентрации н-бутиленов в БФ-рецикле.

В районе реактора Р-3 установлен датчик довзрывных концентраций поз. 930. При появлении загазованности выдается звуковой сигнал по месту, световой и звуковой сигналы в операторной на приборе поз.974.

2.1.4 Охлаждение контактного газа и утилизация тепла отводимых газов

Контактный газ из реактора Р-3 с температурой 280 ÷ 460 °С поступает в трубное пространство котла-утилизатора № 5/4, где охлаждается до температуры 140÷300 °С питательной водой, циркулирующей в межтрубном пространстве, и направляется на конденсацию в отделение Д-5.

В котле-утилизаторе № 5/4 происходит утилизация тепла контактного газа с получением в межтрубном пространстве насыщенного пара.

Температура контактного газа на выходе из котла-утилизатора регистрируется прибором поз. 7046.

Уровень воды в котле-утилизаторе № 5/4 выдерживается регулятором уровня поз. 808, регулирующий клапан установлен на линии питательной воды в котел-утилизатор № 5/4.

При уровне (поз.808) в котле-утилизаторе № 5/4 ≤ 20 % и ≥ 80% шкалы прибора срабатывает световая и звуковая сигнализация на блоке аварийной сигнализации поз.949.

Расход питательной воды на подпитку котла-утилизатора № 5/4 регистрируется прибором поз. 5080.

Во избежание накопления солей жесткости в воде котла-утилизатора производится его продувка со сбросом воды в ливневую канализацию (ЛК).

Образующийся насыщенный пар из межтрубного пространства котла-утилизатора № 5/4 подается:

- в коллектор пара установки давлением 5,0 кгс/см^2;
- на узел деаэрации;
- в емкость № 7/1 или сбрасывается на воздушку;
- на паротушение печи № 3/4;
- в теплообменник № 33 на узле нагрева горячей технологической воды.

Давление и температура в межтрубном пространстве котла-утилизатора № 5/4 регистрируются приборами поз. 658/4, поз. 7046 соответственно.

Для защиты котла-утилизатора № 5/4 от завышения давления установлены блоки ППК:

- по трубному пространству ($Р_{откр}$= 6,0 кгс/см^2);

- по межтрубному пространству ($Р_{откр}$= 6,0 кгс/см^2).

Сброс контактного газа при срабатывании ППК производится через емкость № 32 в факельную сеть.

Сброс пара при срабатывании ППК производится через воздушку на линии пара из котла-утилизатора в атмосферу.

Освобождение холодной камеры котла-утилизатора № 5/4 от воды и «тяжелых» углеводородов производится в емкость № 27.

2.1.5 Выделение готового продукта (Установка Д-3)

Выделение готового продукта осуществляется в несколько этапов:

1. Конденсация контактного газа путем охлаждения потока и выделения жидкой фазы – нестабильного олигомеризата) в системе сепараторов;

2. Каталитическая этерификация нестабилизированного олигомеризата метанолом;

3. Стабилизация этерифицированного нестабилизированного олигомеризата путем отгонки легколетучих углеводородов;

4. Ректификация стабилизированного олигомеризата и получение готового продукта путем отгонки тяжелых углеводородов из состава олигомеризата;

5. Получение ДВМ путем смешения олигомеризата с добавкой-ингибитором Агидол для улучшения индукционного периода и откачка на склад готовой продукции.

2.2 Аналитический контроль процесса

Аналитический контроль стадии олигомеризации представлен в табл. 2.

Таблица 2 – Аналитический контроль процесса олигомеризации [6]

Наименование анализируемого продукта	Место отбора пробы	Контролируемые показатели	Методы контроля	Норма
1	2	3	4	5

1.1.Бутиленовая фракция из отделения Д-1 на установку Д-6 (возвратная бутиленовая фракция установки БК-4)	Из линии бутиленовой фракции из отделения Д-1 в испаритель №101	1.Углеводородный состав, % масс.: - Σ УВ C_4 - изобутилен - бутадиен - углеводороды C_5 и выше 2.Метанол	Хроматографический, № 245 Хроматографический, МИ- 249-11-НТЦ Хроматографический, № 770, МИ-704-12-НТЦ	 не норм. не норм. не более 6,3 не норм. не более 0,1

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
2. Бутиленовая фракция-шихта (бутиленовая и бутановая фракция)	Из линии входа БФ-шихты в испаритель № 101	Углеводородный состав, % масс.: - бутадиен - углеводороды C_5 и выше	Хроматографический, № 245 -//- Хроматографический, МИ- 249-11-НТЦ	не норм. не более 1,0 не более 0,5
4. Контактный газ	Из линии после котла-утилизатора № 5/4	- выход олигомеризата на пропущенные бутилены, % - выход олигомеризата на разложенные бутилены, % - конверсия, % - полный состав, % масс.	Метод ЦЗЛ № 313 (Отбора, хроматографического определения и расчёта основных показателей процесса) -//- -//- -//-	не менее 50,0 не менее 70,0 не норм. не норм.

2.3 Предлагаемое техническое решение

В работе [15] описывается опыт лабораторного и промышленного исследования катализатора КОБ-1 в процессах олигомеризации. Данный катализатор представляет собой модифицированный тетраэтилортосиликатом (ТЭОС) цеолит с промотором Ga. Общая формула данного катализатора Ga/ZSM-5+ТЭОС.

Сравнение характеристик катализатора ИК-17М и КОБ-1 представлены в таблице 3.

Конверсия исходных углеводородов с применением катализатора КОБ-1 составляет 95,5%.

Таким образом, в данной работе предлагаем замену действующего катализатора ИК-17М на более селективный КОБ-1.

Таблица 3 – Сравнение характеристик катализаторов процесса олигомеризации

Показатель	Значение для ИК-17М	Значение доя КОБ-1
Диаметр гранул, мм	3-5	3,0-4,0
Длина гранул, мм	3-15	5-15
Насыпная плотность, г/см3	0,70-0,95	не менее 0,6
Температура процесса, оС	280-460	300-450
Давление, МПа	2-9	2-2,5
Выход жидкой фракции	60,4 %	67,2%
Октановое число, ИМ	95,0	94,9
Концентрация смол	4,5%	2,3%
Плотность при 15^{o}С	683,8 кг/м^{3}	699,1 кг/м^{3}

Состав катализатора КОБ-1:

- Оксида кремния 63-68%;
- Оксида алюминия 32-37 %;
- Галлия 0,5-1%;
- Оксида железа не более 0,05%;
- оксида натрия не более 0,04%.

Вывод к главе 2:

Синтез олигомеризата на установке ОАО «Тольяттикаучук» осуществляется в условиях избыточного давления (р=2,0 ÷ 9,0 кгс/см^{2}) и повышенных температур (Т=280 ÷ 460 °С) на катализаторе ИК-17М. Данный катализатор имеет ряд недостатков, в т.ч. необходимость ведения процесса при высоком давлении, сниженный выход целевой фракции и малый процент конверсии исходного сырья.

Для решения этих проблем предложено использование в качестве процесса олигомеризации катализатора КОБ-1, который увеличит выход целевой фракции и смягчит условия проведения процесса.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс реактора

Схема материальных потоков представлена на рис. 6

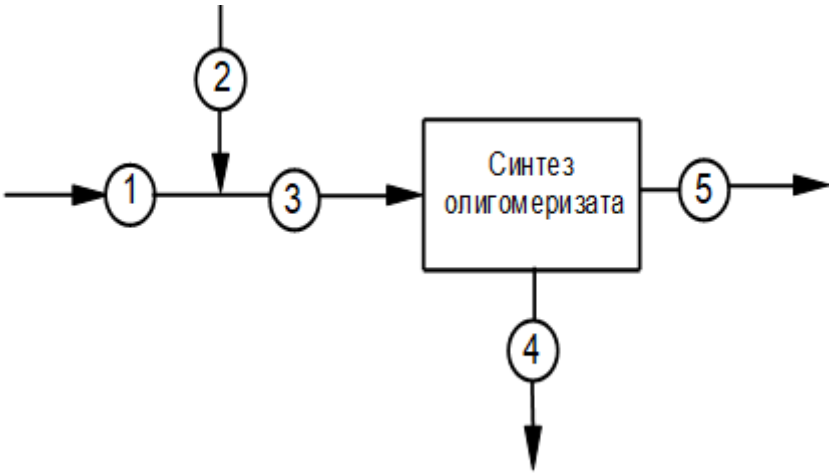


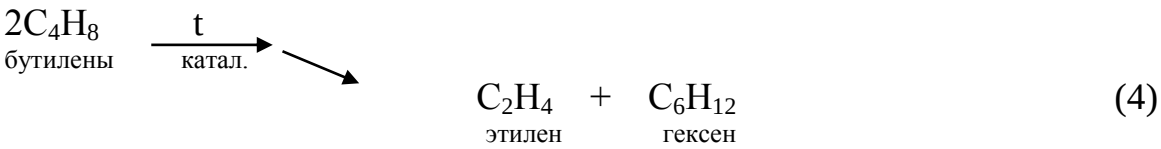
Рисунок 6 – Схема материальных потоков стадии олигомеризации фрацкции C_4

1 - бутиленовая фракция; 2 - бутановая фракция (рецикл); 3 - шихта в реактор Р-3; 4 - кокс+ потери; 5 - контактный газ

Исходные данные для расчета:

1. Производительность реактора по сырью 36000 т/год [6];
2. Массовое отношение содержания бутиленовой и бутановой (табл. 4) фракций в шихте 1:1 соответственно;
3. На реакции изомеризации, олигомеризации и циклизации расходуется 82,5% масс. бутиленов [15];
4. Конверсия н-бутиленов – 95,5% [15];
5. Содержание этилена, пропилена и изобутана в составе контактного газа 0.1, 1 и 16 % масс. соответственно;
6. Расчет ведется по следующим химическим реакциям:

$$\underset{\text{пропилен}}{C_3H_6} + \underset{\text{изоамилен}}{iC_5H_{10}} \quad (3)$$



(4)

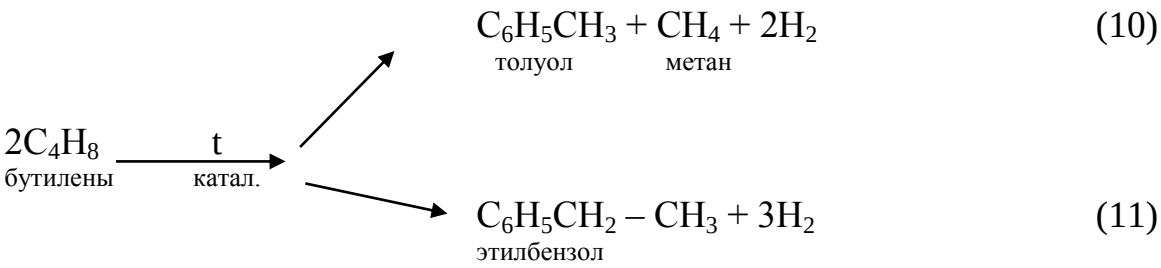
(5)

(6)

(7)

(8)

(9)



(10)

(11)

Таблица 4 – Процентный состав бутиленовой и бутановой фракций

Вещество:	Содержание, % масс.	
	Бутиленовая фракция	Бутановая фракция
∑С3	1,125	5,44
Н-бутан	37,03	64,853
изобутан	7,95	19,327
∑Н-бутиленов	53,09	7,43
изобутилен	0,733	2,92
бутадиен	0,04	
С5	0,032	0,03

Часовая производительность реактора:

$$G_{ББФ} = 36000000/335 \cdot 24 = 4480 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход бутиленовой фракции (поток 1):

$$G_{Бутилен} = G_{ББФ} \cdot 0,5 \quad (12)$$

$$G_{Бутилен} = 4480 \cdot 0,5 = 2240 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход бутановой фракции (поток 2):

$$G_{Бутан} = G_{Бутилен} = 2240 \text{ кг/ч}$$

Для перевода процентного содержания компонента в массовое используем формулу:

$$G_i = (W_i \cdot G_{Бутан/Бутилен})/100\%, \quad (13)$$

Где G_i – массовый расход компонента, кг/ч;

W_i – массовая доля данного компонента в составе бутановой или бутиленовой фракции, %;

$G_{Бутан/Бутилен}$ – бутановая или бутиленовая фракция, в состав которой входит искомый компонент, кг/ч.

Для расчета мольного расхода используем формулу:

$$g_i = G_i/M_i, \quad (14)$$

где g_i – мольный расход компонента, кмоль/ч;

M_i – молярная масса компонента.

Поток 3 представляет собой суммарное содержание всех компонентов бутановой и бутиленовой фракций.

Результаты расчета приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Статья прихода

Вещество:	Поток 1		Поток 2		Поток 3	
	кг/ч	кмоль/ч	кг/ч	кмоль/ч	кг/ч	кмоль/ч
∑С3	25,20	0,59	121,86	2,83	147,06	3,42
Н-бутан	829,47	14,30	1452,71	25,05	2282,18	39,35
изобутан	178,08	3,07	432,92	7,46	611,00	10,53
∑Н-бутилены	1189,22	21,24	166,43	2,97	1355,65	24,21
изобутилен	16,42	0,29	65,41	1,17	81,83	1,46
бутадиен	0,90	0,02	0,00	0,00	0,90	0,02
С5	0,72	0,01	0,67	0,01	1,39	0,02
Итого:	2240,00	39,51	2240,00	39,49	4480,00	79,01

Количество прореагировавших н-бутиленов рассчитывается по формуле:

$$G_{\text{н–бутилены}}^{\text{прореаг}} = G_{\text{н–бутилены}}^{\text{поток 3}} \cdot 0{,}995$$

$$G_{\text{н–бутилены}}^{\text{прореаг}} = 1355{,}65 \cdot 0{,}995 = 1348{,}87 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{н–бутилены}}^{\text{прореаг}} = \frac{1348{,}87}{56} = 24{,}08 \text{ кмоль/ч}$$

Количество непрореагировавших н-бутиленов:

$$G_{\text{н–бутилены}}^{\text{непрореаг}} = G_{\text{н–бутилены}}^{\text{поток 3}} - G_{\text{н–бутилены}}^{\text{прореаг}} \quad (16)$$

$$G_{\text{н–бутилены}}^{\text{непрореаг}} = 1355{,}65 - 1348{,}87 = 6{,}78 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{н–бутилены}}^{\text{непрореаг}} = \frac{6{,}78}{56} = 0{,}12 \text{ кмоль/ч}$$

Без учета потерь $G_{\text{поток 3}} = G_{\text{поток 5}} = 4480$ кг/ч.

Рассмотрим реакцию (1):

Процентное содержание пропилена в потоке 5 составляет 1%. Тогда:

$$G_{\text{пропилен}}^{1} = G^{\text{поток 5}} \cdot \frac{1}{100} \quad (17)$$

$$G_{\text{пропилен}}^{1} = 4480 \cdot \frac{1}{100} = 44{,}8 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{пропилен}}^{1} = \frac{44{,}8}{42} = 1{,}066 \text{ кмоль/ч}$$

Количество образовавшегося изоамилена:

$$g_{\text{изоамилен}}^{1} = g_{\text{пропилен}}^{1} = 1{,}066 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{изоамилен}}^{1} = 1{,}066 \cdot 70 = 74{,}62 \text{ кг/ч}$$

Количество прореагировавших бутиленов:

$$g_{\text{бутилены}}^{1} = 2 \cdot g_{\text{пропилен}}^{1} = 2 \cdot 1{,}066 = 2{,}132 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{н–бутилены}}^{1} = 2{,}132 * 56 = 119{,}392 \text{ кг/ч}$$

Рассмотрим реакцию (2):

Процентное содержание этилена в потоке 5 составляет 0,1%. Тогда:

$$G_{\text{этилен}}^{2} = G^{\text{поток 5}} \cdot \frac{0{,}1}{100} \quad (18)$$

$$G_{\text{этилен}}^{2} = 4480 \cdot \frac{0{,}1}{100} = 4{,}48 \text{ кг/ч}$$

$$g^2_{\text{этилен}} = \frac{4{,}48}{28} = 0{,}16 \text{ кмоль/ч}$$

Количество образовавшегося гексена:

$$g^2_{\text{гексен}} = g^2_{\text{этилен}} = 0{,}16 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^2_{\text{гексен}} = 0{,}16 \cdot 84 = 13{,}44 \text{ кг/ч}$$

Количество прореагировавших бутиленов:

$$g^2_{\text{бутилены}} = 2 \cdot g^2_{\text{этилен}} = 2 \cdot 0{,}16 = 0{,}32 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^2_{\text{н-бутилены}} = 0{,}32 \cdot 56 = 17{,}92 \text{ кг/ч}$$

Рассмотрим реакцию (3):

Количество изобутана в контактном газе 16%. Тогда:

$$G^{\text{поток 5}}_{\text{изобутан}} = G^{\text{поток 5}} \cdot \frac{16}{100} \quad (19)$$

$$G^{\text{поток 5}}_{\text{изобутан}} = 4480 \cdot \frac{16}{100} = 716{,}8 \text{ кг/ч}$$

$$g^{\text{поток 5}}_{\text{изобутан}} = \frac{716{,}8}{58} = 12{,}35 \text{ кмоль/ч}$$

Количество изобутана, образовавшегося в результате реакции (3):

$$G^3_{\text{изобутан}} = G^{\text{поток 5}}_{\text{изобутан}} - G^{\text{поток 3}}_{\text{изобутан}} \quad (20)$$

$$G^3_{\text{изобутан}} = 716{,}8 - 611 = 105{,}8 \text{ кг/ч}$$

$$g^3_{\text{изобутан}} = \frac{105{,}8}{58} = 1.82 \text{ кмоль/ч}$$

Количество прореагировавшего бутана:

$$g^3_{\text{бутан}} = g^3_{\text{изобутан}} = 1{,}82 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^3_{\text{бутан}} = G^3_{\text{изобутан}} = 105{,}8 \text{ кг/ч}$$

Рассмотрим реакции (4-7):

Данные реакции относятся к реакциям изомеризации, олигомеризации и циклизации. Тогда:

$$0{,}825 \cdot G^{\text{прореаг}}_{\text{н-бутилены}} + G^5_{\text{этилен}} + G^6_{\text{пропилен}} = G^4_{\text{изогексен}} + G^4_{\text{этилен}} + G^5_{\text{гексен}} + G^6_{\text{гептен}} + G^7_{\text{циклогексан}} \quad (21)$$

Так как скорость химических реакций практически одинакова, то ей можно пренебречь, берем количество н-C_4H_8 в равных мольных соотношениях для всех реакций с (4) по (7). Тогда:

$$0{,}825 \cdot 1348{,}87 = 84 \cdot x + 84 \cdot x + 98 \cdot x + 84 \cdot 2 \cdot x - 42 \cdot x$$

$$1112{,}82 = 392 \cdot x$$

$$x = 2.838 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^4_{\text{изогексен}} = G^5_{\text{гексен}} = 84 \cdot 2{,}838 = 238{,}46 \text{ кг/ч}$$

$$G^7_{\text{циклогексан}} = 84 \cdot 2 \cdot 2{,}838 = 476{,}92 \text{ кг/ч}$$

$$G^6_{\text{гептен}} = 98 \cdot 2{,}838 = 278{,}124 \text{ кг/ч}$$

Количество вступивших в реакцию бутиленов:

$$G^{4-7}_{\text{н-бутилены}} = 56 \cdot 7 \cdot 2{,}838 = 1112{,}49 \text{ кг/ч}$$

Количество вступившего в реакцию пропилена:

$$G^6_{\text{пропилен}} = 42 \cdot 2{,}838 = 119{,}196 \text{ кг/ч}$$

Количество оставшихся в потоке 5 углеводородов C_3:

$$G^{\text{поток 5}}_{\text{С3}} = G^{\text{поток 3}}_{\text{пропилен}} + G^1_{\text{пропилен}} - G^6_{\text{пропилен}} \quad (22)$$

$$G^{\text{поток 5}}_{\text{С3}} = 147{,}06 + 44{,}8 - 119{,}196 = 72{,}664 \text{ кг/ч}$$

Рассмотрим реакции (8-9):

Количество н-бутиленов, вступивших в реакции:

$$G^{8-9}_{\text{н-бутилены}} = G^{\text{прореаг}}_{\text{н-бутилены}} - G^1_{\text{н-бутилены}} - G^2_{\text{н-бутилены}} - G^{4-7}_{\text{н-бутилены}} \quad (23)$$

$$G^{8-9}_{\text{н-бутилены}} = 1348{,}87 - 119{,}392 - 17{,}92 - 1112{,}49 = 99{,}068 \text{ кг/ч}$$

$$g^{8-9}_{\text{н-бутилены}} = \frac{99{,}068}{56} = 1{,}769 \text{ кмоль/ч}$$

Согласно закону сохранения масс:

$$G^{8-9}_{\text{н-бутилены}} = G^8_{\text{толуол}} + G^8_{\text{метан}} + G^9_{\text{этилбензол}} + G^{8-9}_{\text{водород}} \quad (24)$$

$$99{,}068 = 92 \cdot y + 16 \cdot y + 106 \cdot y + 5 \cdot 2 \cdot y$$

$$y = 0{,}442 \text{ кмоль/ч}$$

$$G^8_{\text{толуол}} = 92 \cdot 0{,}442 = 40{,}664 \text{ кг/ч}$$

$$G^8_{\text{метан}} = 16 \cdot 0{,}442 = 7{,}072 \text{ кг/ч}$$

$$G^9_{\text{этилбензол}} = 106 \cdot 0{,}442 = 46{,}852 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{водород}}^{8-9} = 5 \cdot 2 \cdot 0{,}442 = 4{,}42 \text{ кг/ч}$$

Результаты расчета приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Поток 5

Вещество	Формула для расчета	G, кг/ч	g, кмоль/ч	%
H_2	$G_{\text{водород}}^{8-9}$	4,42	2,21	0,10
CH_4	$G_{\text{метан}}^{8}$	7,07	0,44	0,16
C_2H_4	$G_{\text{этилен}}^{2}$	4,48	0,16	0,10
∑С3	$G_{\text{С3}}^{\text{поток 5}}$	72,66	1,65	1,62
Н-бутан	$G_{\text{бутан}}^{\text{поток 3}} - G_{\text{бутан}}^{3}$	2176,38	37,52	48,58
изобутан	$G_{\text{изобутан}}^{\text{поток 5}}$	716,80	12,36	16,00
∑Н-бутилены	$G_{\text{н-бутилены}}^{\text{непрореаг}}$	6,78	0,12	0,15
изобутилен	$G_{\text{изобутилен}}^{\text{поток 3}}$	81,83	1,46	1,83
бутадиен	$G_{\text{бутадиен}}^{\text{поток 3}}$	0,90	0,02	0,02
C_5	$G_{\text{С5}}^{\text{поток 3}} + G_{\text{изоамилен}}^{1}$	76,01	1,07	1,70
C_6 и выше	$G_{\text{изогексен}}^{4} + G_{\text{гексен}}^{2,5} + G_{\text{гептен}}^{6} + G_{\text{циклогексан}}^{7} + G_{\text{толуол}}^{8} + G_{\text{этилбензол}}^{9}$	1332,66	14,64	29,75
Итого:		4480,00	71,66	100,00

Материальный баланс олигомеризации ББФ представлен в табл. 7.

Таблица 7 – Материальный баланс процесса

Вещество	Приход			Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%	кг/ч	кмоль/ч	%
H_2				4,42	2,21	0,10
CH_4				7,07	0,44	0,16
C_2H_4				4,48	0,16	0,10
∑С3	147,06	3,42	3,283	72,66	1,65	1,62
Н-бутан	2282,18	39,35	50,942	2176,38	37,52	48,58
изобутан	611,00	10,53	13,638	716,80	12,36	16,00
∑Н-бутилены	1355,65	24,21	30,260	6,78	0,12	0,15
изобутилен	81,83	1,46	1,827	81,83	1,46	1,83
бутадиен	0,90	0,02	0,020	0,90	0,02	0,02
C_5	1,39	0,02	0,031	76,01	1,07	1,70
C_6 и выше				1332,66	14,64	29,75
Итого:	4480,00	79,01	100,000	4480,00	71,66	100,00

3.2 Тепловой баланс процесса

Уравнение теплового баланса аппарата в общем виде:

$$Q_1+Q_2=Q_3+Q_4+Q_5 \quad (25)$$

где Q_1-теплота экзотермической реакции, кДж;

Q_2-тепловой поток бутан-бутиленовой фракции на входе в реактор, кДж;

Q_3-тепловой поток олигомеризата на выходе из реактора, кДж;

Q_4-теплопотери в окружающую среду, кДж;

Q_5-тепло, отводимое теплоносителем, кДж.

Расчет теплоты реакций:

Стандартные теплоты образования приведены в следующей табл. 8.

Рассчитываем тепловой эффект реакций 1-9, по формуле:

$$\Delta H = \Delta H_{прод} - \Delta H_{исх}, \quad (26)$$

где ΔН – теплота реакции, кДж;

$\Delta H_{прод}$ – теплота образования продуктов реакции, кДж;

$\Delta H_{исх}$ – теплота образования исходных веществ, кДж.

Таблица 8 – Теплоты образования

Вещество	ΔH обр., кДж/моль	ΔH обр., кДж/кмоль
H_2	0	0
CH_4	-74,85	-74850
C_2H_4	52,28	52280
C_3H_6	20,41	20410
nC_4H_8	1,17	1170
nC_4H_{10}	-124,70	-124700
iC_4H_{10}	-131,6	-131600
iC_5H_{10}	-20,92	-29920
C_6H_{12} (гексен)	-123,00	-123000
C_6H_{12}(цикло-)	-156,00	-15600
iC_6H_{12}	-167,19	-167190
C_7H_{14}	-187,82	-187820
$C_6H_5CH_3$	50	50000
$C_6H_5CH_2CH_3$	29,79	29790

1. ΔH_1 = -29920+20410 -2·1170 = - 11850 кДж
2. ΔH_2 = 52280- 123000 - 2·1170 = -73060кДж
3. ΔH_3 = -131600 +124700 = -6900кДж
4. ΔH_4 = -167190 + 52280 - 2*1170= - 117250 кДж
5. ΔH_5 = -123000 -52280 -1170 = -176450 кДж
6. ΔH_6 = - 187820 - 20410 - 1170= - 209400 кДж
7. ΔH_7 = - 156000*2 - 3*1170= - 314340 кДж
8. ΔH_8 = 50000 – 74850 - 2*1170 = -27190 кДж
9. ΔH_9 = 29790 - 2*1170 = 27450 кДж

Тепловой эффект из уравнения Гиббса:

$$Q_1=-\Delta H_{1\text{-}9} = 908990 \text{ кДж}$$

Таким образом, процесс синтеза олигомеризата из ББФ идет с выделением тепла (экзотермический процесс).

Физическое тепло веществ, поступающих и покидающих реактор, рассчитывается по формуле:

$$Q = c \cdot g \cdot t, \quad (27)$$

где с –молярная теплоемкость вещества при данной температуре, Дж/моль·К;

g - мольный расход вещества, моль/ч;

t – температура вещества на входе в реактор, ^{o}C.

Теплоемкости исходных веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (28)$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (29)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 9.

Таблица 9 – Средние молярные теплоемкости веществ

Вещество	T=573K					T=593K				
	a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^6$	$d\cdot10^9$	C_p	a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^6$	$d\cdot10^9$	C_p
H_2						27,28	3,26	0,502		29,3
CH_4						17,45	60,46	-1,117	-7,20	50,4
C_2H_4						4,196	154,6	-89,09	16,82	66,7
$\sum C_3$	3,305	235,9	-117,6	22,68	101,6	3,305	235,9	-117,6	22,68	104,1
Н-бутан	0,469	385,4	-198,9	39,97	159,5	0,469	385,4	-198,9	39,97	163,5
изобутан	-6,84	409,6	-220,6	45,74	159,9	-6,84	409,6	-220,6	45,74	164,0
∑Н-бутилены	2,54	344,9	-191,3	41,66	141,8	2,54	344,9	-191,3	41,66	145,2
изобутилен					159,8					163,4
бутадиен	-2,96	340,1	223,7	56,53	263,1	-2,96	340,1	223,7	56,53	276,0
C_5	1,44	476,5	-250,4	51,24	197,0	1,44	476,5	-250,4	51,24	201,9
C_6 и выше										228

Результаты расчета физического тепла, поступающего в реактор вместе с реагентами и покидающего его с продуктами реакции, представлены в табл. 10.

Таблица 10– Расчет физического тепла сырья и продуктов реакции

Вещество	Тепло реагентов при Т=573 К			Тепло продуктов при Т=593 К		
	C_p, Дж/моль·К	g, кмоль	Q_2, кДж	C_p, Дж/моль·К	g, кмоль	Q_3, кДж
H_2				29,3	2,21	20720,96
CH_4				50,4	0,44	7096,32
C_2H_4				66,7	0,16	3415,04
$\sum C_3$	101,6	3,42	104241,6	104,1	1,65	54964,8
Н-бутан	159,5	39,35	1882897,5	163,5	37,52	1963046,4
изобутан	159,9	10,53	505124,1	164,0	12,36	648652,8
∑Н-бутилены	141,8	24,21	1029893,4	145,2	0,12	5575,68
изобутилен	159,8	1,46	69992,4	163,4	1,46	76340,48
бутадиен	263,1	0,02	1578,6	276,0	0,02	1766,4
C_5	197,0	0,02	1182	201,9	1,07	69130,56
C_6 и выше				228	14,64	1068134,4
Итого:			3594909,6			3918843,8

Тепло, приходящее в реактор вместе с реагентами и тепловым эффектом реакци:

$$Q_{пр} = Q_1+Q_2 \quad (30)$$

$Q_{пр}$ = 908990 + 3594909,6 = 4503899,6 кДж

Потери тепла:

$$Q_4= 0,03 \cdot Q_{пр} \quad (31)$$

Q_4= 0,03·4503899,6 = 135116,99 кДж.

Тепло, отводимое теплоносителем:

Q_5= 4503899,6 - 3918843,8 - 135116,99 = 449938,81 кДж

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 11.

Таблица 11 – Тепловой баланс

Статья прихода	кДж	%	Статья расхода	кДж	%
Тепловой эффект реакции, Q_1	908990	20,18	Физическое тепло продуктов, Q_3	3918843,8	87,01
Физическое тепло реагентов, Q_2	3594909,6	79,82	Потери тепла, Q_4	135116,99	3,00
			Тепло от теплоносителя, Q_5	449938,81	9,99
Итого:	4503899,6	100,0	Итого:	4503899,6	100,0

Для расчета материального и теплового балансов использовались методики, описаны в [16-21].

3.3 Расчет размеров основного аппарата

Рассчитаем объем катализатора, загруженного в реактор синтеза олигомеризата по формуле [23, 24]:

$$V_{\text{КОБ}-1} = \frac{V_{\text{ББФ}}}{\vartheta_{\text{об}}}, \quad (32)$$

где $\vartheta_{\text{об}} = 1{,}5$ м3/ч – объемная скорость подачи сырья.

Объем реакционной смеси:

$$V_{\text{ББФ}} = \frac{G_{\text{ББФ}}}{\rho_{\text{ББФ}}}, \quad (33)$$

где $\rho_{\text{ББФ}} = 532$ кг/м^3 – усредненная плотность ББФ.

$$V_{\text{ББФ}} = \frac{4480{,}00}{532{,}2} = 8{,}4 \text{ м}^3$$

Тогда

$$V_{\text{КОБ}-1} = \frac{8{,}4}{1{,}5} = 5{,}6 \text{ м}^3$$

Площадь поперечного сечения реактора олигомеризации:

$$S_{\text{р}} = \frac{V_{\text{ББФ}}}{\omega},$$

где $\omega = 7{,}5$ м/с – линейная скорость потока [6, 25].

$$S_{\text{р}} = \frac{8{,}4}{7{,}5} = 1{,}12 \text{ м}^2$$

Диаметр реактора олигомеризации:

$$D_{\text{р}} = 1{,}13 \cdot \sqrt{S_{\text{р}}} \quad (34)$$

$$D_{\text{р}} = 1{,}13 \cdot \sqrt{1{,}12} = 1{,}12 \text{ м}$$

Принимаем стандартный диаметр аппарата 1,2 м.

Высота реакционной зоны аппарата:

$$H_{\text{р}} = \frac{V_{\text{КОБ}-1}}{S_{\text{р}}} \quad (35)$$

$$H_{\text{р}} = \frac{5{,}6}{1{,}12} = 5 \text{ м}$$

Вывод к главе 3:

Таким образом, в работе рассчитаны материальный и тепловой балансы процесса олигомеризации с участием катализатора КОБ-1. Получен выход целевой фракции и степень конверсии исходного сырья. Определены теплофизические характеристики процесса, найдено количество теплоты, которое необходимо отводить из зоны реакции для предотвращения перегрева реакционной массы.

Определены основные размеры требуемого реакционного аппарата, которые соответствуют размерам действующего реактора синтеза. Таким образом, замена реакционного аппарата не требуется.

Заключение

В представленной работе изучены основы процесса олигомеризации легких алкенов с целью полученния присадок к моторным топливам. Рассмотрены физико-химические закономерности процесса, в т.ч. механизм, кинетика и применяемые катализаторы.

Рассмотрена существующая технологическая схема синтеза олигомеризата на ОАО «Тольяттикаучук». Рассмотрен план аналитического контроля стадии синтеза олигомеризата.

В качестве способа оптимизации работы узла синтеза присадки ДВМ предложена замена действующего катализатора ИК-17М на более селективный КОБ-1. Предлагаемый катализатор позволяет достигнуть 99,5 %-ной конверсии углеводородов, при этом выход целевого продукта – жидкой фракции - составляет более 67 %.

Процесс олигомеризации с применением катализатора КОБ-1 проводится при температуре 300-450^{o}С и давлении 2-2,5 МПа. Объемная скорость подачи ББФ в реактор составляет от 1 до 1,5 м^{3}/ч.

Произведены расчеты материального и теплового балансов стадии синтеза олигомеризата.

Определены основные размеры реактора синтеза олигомеризата.

Список используемых источников

1. Ipatieff V.N. Catalytic polymerization of gaseous olefins by liquid phosphoric acid I. Propylene // Industrial and Engineering Chemistry. – 1935. – V. 27. – № 9. – P. 1067–1069.

2. Ipatieff V.N., Corson B.B. II. Butylenes // Industrial and Engineering Chemistry. – 1935. – V. 27. – № 9. – P. 1069–1071.

3. Lallemand M., Rusu O.A., Dumitriu E., Finiels A., Fajula F., Hulea V. Ni-MCM-36 and Ni-MCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization // Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. – 2008. – V. 174. – Part B. – P. 1139–1142.

4. Lallemand M., Finiels A., Fajula F., Hulea V. Continuous stirred tank reactor for ethylene oligomerization catalyzed by NiMCM-41 // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 172. – № 2–3. – P. 1078– 1082.

5. Liu S., Shang J., Zhang S., Yang B., Deng Y. Highly efficient trimerization of isobutene over silica supported chloroaluminate ionic liquid using C4 feed // Catalysis Today. – 2013. – V. 200. – P. 41–48.

6. Технологический регламент производства добавки высокооктановой ТР-Д-3-5, Д-6-2-25-14 / ОАО «Тольяттикаучук». – Тольятти, 2009.

7. Фельдблюм В.Ш., Баранова Т.И. Строение продуктов и механизм олигомеризации пропилена под влиянием окиси никеля на алюмосиликате // Журнал органической химии. – 1971. – Т. 7. – № 11. – С. 2257–2263.

8. Chiche B.; Sauvage E.; Di Renzo F.; Ivanova I.I.; Fajula F. Butene oligomerization over mesoporous MTS-type aluminosilicates // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1998. –V. 134. – № 1–3. – P. 145–157.

9. Лавренов А. В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А. Гетерогенная олигомеризация легких алкенов:80 лет в нефтепереработке. Обзор / Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности, 2016. – С. 115-125.

10. Catalysts for Oil Refining // URL: http://glp.shaunnorton.com/wp-content/upload s/2014/02/Cat a lys t s forOi lRefiningMay_2010.pdf. (Accessed: 11.02.2020)

11. Зарубежные каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и переработки газов: Справочник /Под ред. В.К. Дуплякина. Омск: ОмГТУ, 2001. 244 с.

12. Боруцкий П.Н. // В кн. Ю.В. Поконова. Нефть и нефтепродукты. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2003. С. 878. [Boruckij P.N. In Ju.V. Pokonov. Neft' i nefteprodukty. Sankt-Peterburg: ANO NPO «Mir i Sem' ja», 2003, P. 878].

13. Лавренов А. В., Дуплякин В. К. Олигомеризация бутенов на борат содержащем оксиде алюминия // Кинетика и катализ. –2009. –Т. 50. –No 2. – С. 249-255.

14. ТУ 2177-008-07622236-2006. Катализатор ИК-17М.

15. Д. О. Кондрашев, А.В. Андреева. Разработка и внедрение высокоэффективного катализатора процесса олигомеризации бутан-бутиленовой фракции для производства высокооктанового компонента автомобильного бензина / Катализ в промышленности, № 6. – 2016. - С. 77-84.

16. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.

17. ЭповаТ.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 9 с.

18. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.

19. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 197 . Т.2. – 592 с.

20. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.

21. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 19 7. – 576 с.

22. Технологический регламент комбинированной установки по производству МТБЭ и олигомеризата // ТР-05766623-20-2011/ ПАО «Газпром нефть». – 2011.

23. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.

24. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Из-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.

25. Грошева Л. П. Принципы расчетов химических реакторов / Учебное пособие. – НГУ, Великий Новгород. – 2006. – 15 с.