

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)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему «Разработка способа переработки высокомолекулярных кубовых остатков
производства полиизопрена»

Студент

Р. Н. Итахунов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.х.н., доцент И. В. Цветкова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	9
1.1 Классификация процессов разделения.....	9
1.2 Химические методы разделения и очистки.....	10
1.3 Методы определения и выделения непредельных соединений.....	13
1.3.1 Действие серной кислоты.....	13
1.3.2 Галогенирование.....	16
1.3.3 Методы йодных и бромных чисел.....	17
1.4 Олигомеризация непредельных соединений.....	18
1.4.1 Механизм процесса.....	21
1.4.2 Катализаторы олигомеризации.....	23
1.4.2.1 Минеральные кислоты.....	24
1.4.2.2 Цеолиты.....	24
1.4.2.3 Ионообменные смолы.....	26
1.5 Патентный поиск.....	29
1.6 Выводы по разделу.....	30
2 Экспериментальная часть.....	31
2.1 Методическое описание.....	31
2.1.1 Методика приготовления катализатора уголь, пропитанный H_2SO_4	31
2.1.2 Методика определения температуры вспышки в открытом тигле.....	31
2.1.3 Методика проведения эксперимента.....	32
2.1.4 Методика определения йодного числа.....	33
2.1.5 Методика определения функциональных чисел.....	34
2.1.5.1 Определение кислотного числа.....	34
2.1.5.2 Определение гидроксильного числа.....	34

2.1.5.3	Определение эфирного числа	35
2.2	Результаты проведенных исследований.....	36
2.2.1	Выбор исследуемого образца	36
2.2.2	Кислотная обработка	38
2.2.3	Выделение непредельных соединений методом олигомеризации.....	38
2.2.4	Полученные результаты	38
2.2.5	Анализ полученных продуктов	49
2.2.5.1.	ИК-спектрометрия	49
2.2.5.1.	Определение эфирного числа	51
2.3	Выводы по разделу	51
3	Технологическая часть	53
3.1	Описание технологической схемы	53
3.1.1	Олигомеризация непредельных соединений с последующим выделением растворителя	53
3.1.2	Вспомогательный конденсатный контур	56
3.2	Перечень сигнализаций и блокировок	57
3.3	Возможные неполадки при работе и способы их устранения.....	60
3.4	Возможные инциденты и аварийные ситуации, способы их ликвидации	62
3.5	Выводы по разделу.....	65
4	Финансовый менеджмент	66
4.1	Предпроектный анализ.....	66
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования	66
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений.....	66
4.1.3	SWOT – анализ.....	69
4.1.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации	70
4.1.5	Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	72
4.2	Инициация проекта.....	73

4.3	Планирование и управление научно-техническим проектом	75
4.3.1	Структура работ проекта.....	75
4.4	Выводы по разделу	75
	Заключение	77
	Список используемой литературы	79
	Приложение А	85

Введение

В центре стратегии любого крупнотоннажного предприятия существует решение о наращивании производственных мощностей. Данный вопрос является одним из наиболее значительных стратегических решений большинства организаций. Данное явление сопровождается не только увеличением производства конечной продукции, но и увеличением образования отходов производства. Ежегодно на предприятиях нефтегазохимического кластера образуется несколько миллионов тонн отходов, которые зачастую не подвергаются дальнейшей переработке.

На предприятии производства синтетического каучука ООО «Тольяттикаучук» каждый год образовывается свыше 8000 тонн тяжелых кубовых остатков. Кубовые фракции, содержащие большое количество высококипящих побочных продуктов, без возможности переработки чаще всего используются в качестве абсорбентов и по низкой стоимости продаются в качестве печных топлив.

Актуальность и научная значимость настоящего исследования заключается в разработке научных основ и создании технологии, позволяющей выделить из смеси абсорбентов и кубовых остатков ценные фракции углеводородов, которые могут быть возвращены в производственный цикл предприятия. Также данная технология поможет снизить количество жидких отходов, используемых в качестве печных топлив или продаваемых по низкой стоимости.

Проблема исследования заключается в содержании большого количества ценных фракций углеводородов в кубовых остатках и абсорбентах, которые не могут быть выделены должным образом и попадают в общую смесь абсорбентов и кубовых остатков предприятия.

Объектом исследования являются кубовые остатки и абсорбенты производств изопрена, высокооктановой метанольной добавки,

полиизопренового и бутилового каучуков, а также общие сливы абсорбентов производств.

Предмет исследования: технология и катализаторы выделения ценных фракций углеводородов из кубовых остатков и абсорбентов, которые могут быть возвращены в производственный цикл предприятия.

Цель исследования: разработка эффективного метода очистки и выделения фракций углеводородов из кубовых остатков и абсорбентов предприятия.

Гипотеза исследования состоит в том, что содержащиеся в кубовом остатке непредельные углеводороды препятствуют количественному выделению ароматических углеводородов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Определить физические характеристики исследуемого образца;
2. Рассмотреть способы выделения высокомолекулярных соединений из возвратных потоков процесса полимеризации.
3. Установить оптимальные условия и провести олигомеризацию непредельных соединений с помощью ионообменных смол;
4. Разработать технологическую схему олигомеризации непредельных и выделения ароматических углеводородов из продуктов олигомеризации.

Методы исследования. При выполнении магистерской диссертации использовались следующие физико-химические методы исследования:

- метод йодометрии;
- атмосферная и вакуумная перегонка;
- каталитическая олигомеризация;
- хроматографический и ИК-спектральный анализ продуктов процесса олигомеризации;
- микроскопический анализ катализаторов.

Научная новизна исследования заключается в разработке способа очистки компонентов кубовых остатков и абсорбентов в присутствии катионитных катализаторов и оригинальной технологической схемы выделения углеводов из продуктов реакции.

Практическая значимость исследования заключается в разработке способа олигомеризации непредельных соединений на катионитных катализаторах, что позволит выделить ароматические углеводороды из кубового остатка ректификации возвратного растворителя, которые в последующем могут быть возвращены в производственный цикл предприятия.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в проведении работ по поиску и анализу литературных данных по теме исследования. Представленные в работе данные получены непосредственно автором диссертации или совместно с соавтором опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие в разработке и проведении лабораторных экспериментов, анализировал полученные результаты, разрабатывал технологическую схему и подводил итоги проделанной работы.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Результаты работы оформлены в виде научных статей и тезисов:

- Цветкова И.В., Байбакова К.Ф., Итахунов Р.Н. Модификация высокомолекулярных остатков методом прямой жидкофазной гидрогенизации с целью получения вторичных нефтепродуктов // Энергоэффективность и энергобезопасность производственных процессов (ЭЭПП-2019) : V Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов, аспирантов (Тольятти, 12-13 ноября 2019 года) : сборник трудов / Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019. С. 369-372.

- Цветкова И.В., Байбакова К.Ф., Итахунов Р.Н. Жидкофазная гидрогенизация высокомолекулярных нефтяных остатков // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2019». – Уфа: Изд-во «Информреклама», 2019. С. 87-88.
- Цветкова И.В., Итахунов Р.Н. Исследование состава кубового продукта двухстадийной ректификации стабилизированного олигомеризата // «Студенческие Дни науки в ТГУ» : научно-практическая конференция (Тольятти, 13 апреля – 29 мая 2020 года) : сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2021. С. 260-262.
- Итахунов Р.Н., Цветкова И.В. Способ квалифицированной очистки кубовых остатков производства полиизопрена // Высшая школа: научные исследования. Материалы Межвузовский международный конгресс (г. Москва, 4 марта 2021 г.). – Москва: Издательство Инфинити, 2021. – 200 с. DOI 10.34660/INF.2021.88.76.019

На защиту выносятся:

1. Методика олигомеризации на катионитных катализаторах.
2. Технологическая схема установки олигомеризации непредельных углеводородов и выделения ароматических углеводородов из продуктов олигомеризации.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из введения, 4 разделов, заключения, содержит 36 рисунков, 17 таблиц, список использованной литературы (41 источник), 1 приложения. Основной текст работы изложен на 84 страницах.

1 Литературный обзор

1.1 Классификация процессов разделения

В нефтегазохимической промышленности различные виды сырья и продуктов реакции подвергаются разделению и очистке. Методы разделения смесей органических веществ можно разделить на физико-химические и химические. Среди физико-химических процессов выделяют простые и сложные, но стоит отметить, что данная классификация является условной.

Простые процессы разделения основаны на изменении концентрации вещества, которое достигается путем подведения к системе энергии в той или иной ее форме, например, тепловой. При сложных процессах разделения используются дополнительные разделяющие агенты, которые увеличивают различие составов сосуществующих фаз или даже вызывают образование двух фаз. В зависимости от характера фаз, которые сосуществуют между собой, и от того какие фазовые состояния используются, можно привести классификацию основных физико-химических процессов разделения.

Таблица 1 – Классификация основных физико-химических процессов разделения

Фазовые состояния	Процессы разделения	
	простые	сложные (в скобках разделяющий агент)
Газ – газ	Диффузия через мембраны	Диффузия через мембраны с газом-носителем (водяной пар)
Газ (пар) - жидкость	Перегонка (ректификация)	Азеотропная ректификация (азеотропобразующий компонент) Экстрактивная ректификация (высококипящий селективный растворитель) Перегонка с водяным паром (пар) Абсорбция (абсорбент)
Газ - твердое	Возгонка	Адсорбция (адсорбент)

Продолжение таблицы 1

Фазовые состояния	Процессы разделения	
	простые	сложные (в скобках разделяющий агент)
Жидкость - жидкость	Диффузия через мембраны Термическая диффузия	Экстракция (селективный экстрагент)
Жидкость - твердое	Кристаллизация	Адсорбция (адсорбент) Экстрактивная кристаллизация (селективный растворитель) Аддуктивная кристаллизация (комплексообразующее вещество)

Представленную классификацию можно дополнить различными вариантами хроматографических методов разделения. Однако хроматографические методы по большей части применяют в аналитических целях, для препаративного разделения. Хроматографические методы как промышленный процесс выделения и очистки применяются очень ограниченно – при производстве продуктов тонкого органического синтеза.

Химические методы разделения и очистки основаны на различной реакционной способности разделяемых компонентов в реакциях селективного гидрирования, сульфирования, взаимодействия с кислотами и щелочами [1].

1.2 Химические методы разделения и очистки

Химические методы разделения основаны на различной реакционной способности веществ в различных реакциях. Так очистку нефтяных фракций и нефтепродуктов от гетероатомных соединений проводят с помощью процесса гидроочистки, которой представляет собой деструкцию сераорганических соединений (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, алкил- и бензопроизводных тиофена) на алюмокобальтмолибденовом катализаторе с образованием углеводородов и сероводорода.

Азотсодержащие соединения в условиях процесса гидроочистки разлагаются с выделением аммиака. По сравнению с сераорганическими соединениями азотистые при процессе гидроочистки удаляются хуже. Это явление связано с тем, что энергия разрыва связи азотистых соединений (примерно 103 ккал) значительно выше энергии разрыва связи молекул сераорганических соединений.

При гидроочистке происходит частичная гидрогенизация ароматических соединений. Однако активность катализаторов гидроочистки в данной реакции является довольно низкой. Кроме того, не совпадают оптимальные параметры процессов гидрирования и гидросульфирования.

Непредельные углеводороды гидрируются гораздо легче ароматических соединений, при том даже в условиях атмосферного давления. Так селективным гидрированием проводят очистку изопрена от алкинов, степень конверсии которых изменяется следующим образом: 1-пентин > 2-метил-1-бутен-3-ин > 3-метил-1-бутин > 3,3-диметил-1-бутин > 2-пентин. Сам изопрен гидрируется в значительно меньшей степени: при остаточном содержании 1-алкинов 0,0002 % масс. конверсия изопрена не превышает 2 %.

При производстве изопрена образуется большое количество побочных продуктов. Так первоначальную очистку от высококипящих побочных продуктов (пиперилены и большая часть циклопентадиена) осуществляют простой или экстрактивной ректификацией. Затем проводят тонкую (химическую) очистку от циклопентадиена по следующей реакции, представленной на рисунке 1:

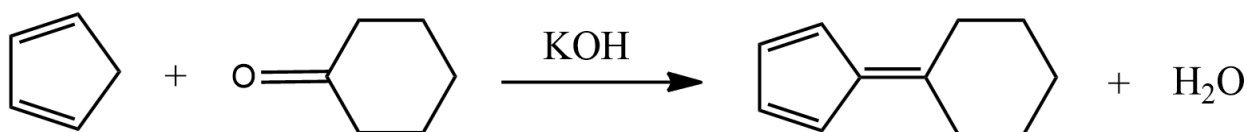


Рисунок 1 – Реакция взаимодействия циклопентадиена с циклогексаноном

В результате взаимодействия циклопентадиена и циклогексанона образуется фульвен, который в последующем легко отделяется ректификацией. При этом изопрен ректификат получается с чистотой не менее 99 % масс., а содержание циклопентадиена не превышает 0,0001 % масс. [2].

Получение концентрированного изобутилена из изобутилен-содержащих фракций основано на его повышенной реакционной способности по сравнению с нормальными бутенами, которая объясняется повышенной электронной плотностью двойной связи из-за эффекта гиперконъюгации (сверхсопряжения) шести С-Н-связей с двойной связью. Так, скорость абсорбции изобутилена 60 %-ной серной кислотой в 150-200 раз выше, чем 2-бутенов и примерно в 300 раз больше, чем 1-бутена.

Так в промышленности выделение изобутилена из С₄ фракции проводят путем его гидратации на сульфокатионитных катализаторах, получая триметилкарбинол, который на следующем этапе дегидратируется на этом же катализаторе с выделением изобутилена и воды.

При подготовке различных технологических газов к последующей переработке часто проводят хемосорбцию оксидов углерода. В качестве поглотителей наибольшее применение получили водные растворы аминоспиртов и карбонатов щелочных металлов. Механизм поглощения диоксида углерода растворами моноэтаноламина описывается следующими реакциями, представленными на рисунке 2:

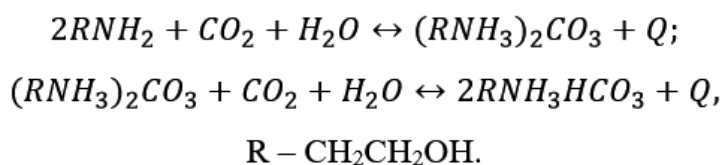


Рисунок 2 – Механизм поглощения диоксида углерода растворами моноэтаноламина

Реакция протекает при некотором избытке кислоты и при комнатной и даже более низкой температуре. При несколько более высокой температуре и теоретически необходимом количестве кислоты образуются диалкилсульфаты (средние эфиры серной кислоты)» [5], по схеме представленной на рисунке 4:

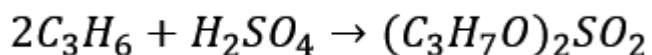


Рисунок 4 - Реакция взаимодействия низкомолекулярных олефинов с серной кислотой с образованием диалкилсульфатов

«Олефины растворяются как в концентрированной, так и разбавленной серной кислоте. Таким образом, применяя серную кислоту различных концентраций можно количественно разделить на фракции C2 – C3 – C4 смесь газообразных олефинов: 98%-ная поглощает этилен, 85%-ная – пропилен и 65%-ная только бутилены. Также легко взаимодействуют с разбавленной серной кислотой жидкие олефины. Однако с увеличением концентрации кислоты реакция проходит быстрее и полнее» [5].

Разбавление серной кислоты приводит к гидролизу алкилсульфатов, при этом образуются спирты как показано на рисунке 5:

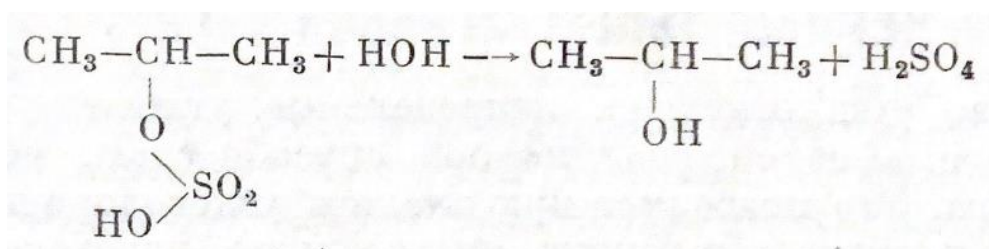


Рисунок 5 – Реакция гидролиза алкилсульфатов

Повышение температуры благоприятствует протеканию этой реакции. Также алкилсульфаты могут реагировать с образованием полимеров олефинов по реакции, представленной на рисунке 6:

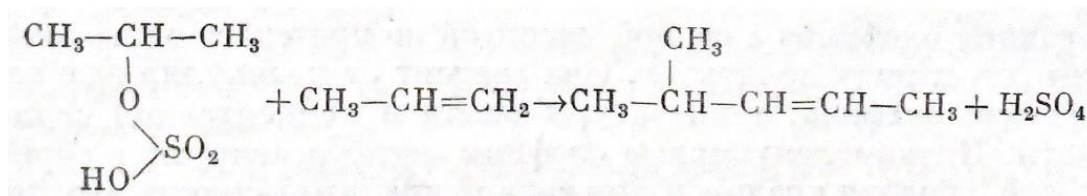


Рисунок 6 – Реакция образования полимеров олефинов

Повышение концентрации серной кислоты способствует благоприятному протеканию этой реакции.

«Полимеризация изоолефинов протекает быстрее, чем олефинов нормального строения цепи углеродных атомов. Образующиеся при этом димеры способны уплотняться в высшие полимеры, но при этом их способность к взаимодействию с серной кислотой значительно ниже, чем у исходных олефинов. Высокомолекулярные олефины практически не растворимы в серной кислоте» [5].

Помимо упомянутых, за счет реакций гидро-дегидрополимеризации в продуктах взаимодействия олефинов с серной кислотой образуются продукты различной степени насыщения водородом, представленные на рисунке 7:

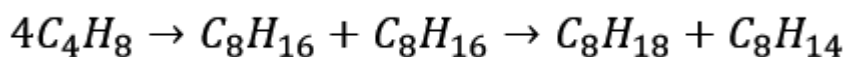


Рисунок 7 – Пример образования продуктов различной степени насыщения водородом

Из этих углеводородов наименее насыщенные обладают наибольшей скоростью взаимодействия с серной кислотой. Диолефины и углеводороды типа стирола полимеризуются более глубоко, что сопровождается образованием высокомолекулярных смол. Полимеризация циклоолефинов подобна полимеризации олефинов.

Также под действием серной кислоты олефины способны образовывать алкилбензолы как показано на рисунке 8, по реакции конденсации с углеводородами ароматического ряда:

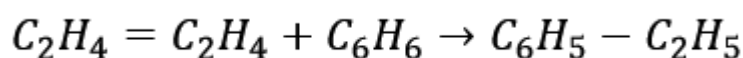


Рисунок 8 – Реакция образования алкилбензола

Реакция протекает даже при умеренных концентрациях серной кислоты (85-93%). Так как сульфирование кольца, образовавшегося алкилбензола, и последующее растворение ароматической сульфокислоты происходит не полностью, значительная часть продуктов реакции остается в углеводородном слое. Использование более концентрированной кислоты (97-99%) позволяет полностью перенести продукт конденсации в сернокислотный слой. При этом следует учитывать, что параллельно с конденсацией всегда происходит и полимеризация олефинов.

1.3.2 Галогенирование

При комнатных и пониженных температурах происходит присоединение галогенов к непредельным углеводородам по кратной связи. Весьма бурно взаимодействует с олефинами фтор. Наряду с присоединением галогена происходит крекинг и полимеризация олефинов, а также замещение водорода на галоген.

Присоединение хлора к олефинам нормального строения происходит лучшего всего в жидкой фазе – путем пропускания газообразного хлора через

углеводороды или прибавлением раствора хлора к углеводородам. В газовой фазе присоединение хлора к олефинам происходит труднее и требуется использование катализаторов, тормозящих образование перхлоридов. С повышением температуры реакции происходит преобладание реакций замещения над реакциями присоединения.

Взаимодействие брома с олефинами нормального строения происходит более умеренно, чем фтора или хлора. При пониженных температурах (порядка -20°C) возможно селективное и количественное проведение реакции присоединения. При комнатных температурах параллельно с присоединением галогена происходит замещение атома водорода на галоген, о чем свидетельствует выделение бромистого водорода. С повышением молекулярной массы и степени разветвленности олефина происходит более легкое замещение водорода на бром и хлор. Присутствие света и влаги, повышение температуры ускоряют реакцию замещения.

Взаимодействие йода с непредельными углеводородами происходит довольно медленно, но и при этой взаимодействии наблюдается побочная реакция замещения.

1.3.3 Методы йодных и бромных чисел

В основе количественного определения непредельных углеводородов методом йодных и бромных чисел лежат реакции галогенирования.

«Йодное число – количество граммов йода, способного присоединиться в определенных условиях к 100 г исследуемого вещества. При данном анализе предполагается, что весь прореагировавший йод расходуется на реакцию насыщения непредельных углеводородов – 1 моль йода на одну двойную связь» [5].

Сущность метода состоит в следующем: к навеске продукта, растворенной в соответствующем растворителе, прибавляют избыток измеренного раствора галоида. По истечении установленного времени

непрореагировавший галогенид оттитровывают и определяют количество йода, вступившего в реакцию.

При помощи йодного числа можно определить содержание непредельных углеводородов (в % масс.), если известен их средний молекулярный вес. Для перехода от йодного числа к содержанию олефинов используют следующее выражение:

$$p = \frac{\text{Й. Ч.} * M}{254}, \quad (1)$$

где p – содержание олефинов, % масс.;

Й. Ч. – йодное число;

M – молекулярная масса продукта/фракции;

254 – молекулярная масса йода.

Если же непредельность исследуемого продукта выражают в граммах брома, присоединенного к 100 г вещества, то такую характеристику называют бромным числом.

1.4 Олигомеризация непредельных соединений

Олигомеризация олефинов является важной промышленной реакцией и представляет собой путь к производству различного спектра товаров, среди прочего, моторного топлива, пластификаторов, лекарств, красителей, смол, детергентов, смазок и добавок. Олигомеризация обычно относится к получению молекул, состоящих только из относительно небольшого числа мономерных звеньев, в отличие от полимеризации, которая подразумевает получение высокомолекулярных продуктов. В литературе термин олигомеризация описывается как процесс укрупнения молекул, в ходе которого из низкомолекулярных соединений образуются более крупные молекулы, содержащие от 2 до 10 фрагментов исходных соединений [6].

Молекулярная масса олигомерных соединений, как правило, не превышает 10000 [7].

«В 1873 г. А. М. Бутлеровым впервые было показано, что изобутилен под действием серной кислоты подвергается димеризации. Наибольшее значение из димеров изобутилена имеет 2,2,4-триметилпентен, который при последующем гидрировании превращается в 2,2,4-триметилпентан (изооктан) – компонент моторного топлива, октановое число которого равно 100» [8].

«Начиная с 30-х гг. XX в. в промышленности в присутствии кислотных катализаторов стали получать жидкие олигомеры на основе пропилена и бутенов, используемые для производства моторных топлив, смазочных масел и синтетических моющих средств. Так, В. Н. Ипатьевым с сотрудниками был разработан промышленный кислотный катализатор на основе фосфорной кислоты, нанесенной на кизельгур, для проведения олигомеризации низших олефинов $C_3 - C_5$. Позже в различных лабораториях мира было показано, что каталитически активной формой катализатора при олигомеризации олефинов является смесь орто- и пирофосфорной кислот на носителе (например, угле, кварце). При взаимодействии фосфорной кислоты с носителем – SiO_2 при 170-180 °С образуются практически нелетучие кремнийфосфаты. В процессе последующей сушки и пропарки твердой массы при 300-400 °С формируется катализатор, отвечающий стехиометрическому составу $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. В готовом катализаторе содержится 57-64 % кислоты (из них 15-20 % в свободном состоянии и 5-10 % связана водой). Свободная кислота прочно сорбируется на носителе (например, кизельгуре)» [8].

В процессе олигомеризации могут образовываться углеводороды как линейной, так и разветвленной структуры, причем двойная связь может находиться как в α -положении, так и внутри углеродной цепочки. Структура и количество продуктов олигомеризации зависят как от условий протекания процесса (температуры, давления, объемной скорости подачи сырья), так и от природы катализатора. Наиболее ценными продуктами олигомеризации

являются углеводороды C_6 - C_{22} , которые нашли применение в качестве добавок к моторным топливам.

Типичные условия реакции – 200 °С и 3 МПа. Термодинамически реакции данного типа возможны до 300 °С. Нижний предел температуры ограничивается малой скоростью основной реакции олигомеризации. Верхний предел ограничен усилением побочных реакций деструкции продуктов и увеличением отложения кокса на поверхности катализатора. При температуре реакции выше 220 °С образуются полимеры меньшей молекулярной массы и соответственно снижается срок службы катализатора. Реакция олигомеризации экзотермична, на 1 моль олефинового углеводорода выделяется порядка 70 кДж тепла, причем в жидкой фазе выделение тепла характеризуется меньшим значением, чем в газовой.

Выход и степень олигомеризации целевых продуктов зависит от состава исходного сырья. Реакционная способность олефинов в реакции олигомеризации уменьшается пропорционально увеличению длины олефина (этилен > пропилен > 1-бутен > 1-гексен > 1-октен > 1-децен) и положения связи $C=C$ (1-бутен > 2-бутен). α -олефины с более длинной цепью подвергаются более сложной реакции олигомеризации, чем этилен и пропилен. Это является результатом того факта, что высшие α -олефины могут образовывать большее количество изомеров, чем этилен и пропилен [9]. Снижение объемной скорости подачи сырья сопровождается увеличением степени превращения олефинов и селективности образования три- и тетрамеров [10-11]. Также высокая концентрация олефинов в исходном сырье увеличивает выход димеров.

При проведении процесса при низких температурах увеличивается вероятность образования олигомеров с более высокой молекулярной массой. Проведение процесса в более высокотемпературной области сопровождается преобладанием димерных структур в продуктах реакции. Последующее повышение температуры процесса может стать причиной протекания обратного процесса деструкции образовавшихся продуктов.

1.4.1 Механизм процесса

Механизм олигомеризации олефинов на кислотных центрах катализаторов описывается классической теорией образования карбений-ионов [12]. Образование карбкатиона происходит присоединением к молекулам олефинов протона катализатора по схеме, представленной на рисунке 9:

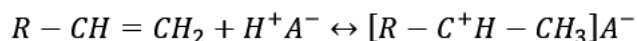


Рисунок 9 – Механизм образования карбкатиона

Механизм ступенчатой олигомеризации алкенов можно рассмотреть на примере изобутилена. К молекуле изобутилена происходит присоединение протона катализатора, как показано на рисунке 10, в результате чего образуется трет-бутильный карбкатион:

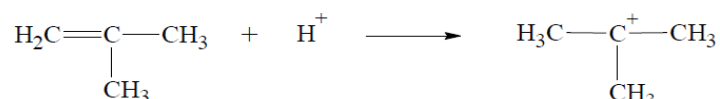


Рисунок 10 – Механизм образования трет-бутильного карбкатиона

Следующим этапом происходит взаимодействие трет-бутильного карбкатиона с другой молекулой алкена, по реакции, представленной на рисунке 11:

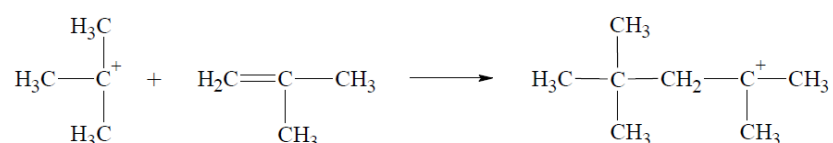


Рисунок 11 – Механизм образования карбкатиона трет-октильного карбкатиона

Образуется карбокатион димера – трет-октильный карбокатион, который способен к дальнейшему взаимодействию с другой молекулой олефина или же стабилизации. При последующем взаимодействии образуется карбокатион тримера – трет-октильный карбокатион. Стабилизация происходит путем отщепления протона от атома углерода, который находится по соседству с заряженным атомом.

При стабилизации трет-октильного карбокатиона отрыв атома водорода от первичного атома углерода происходит в четыре раза быстрее, чем от вторичного. Это и определяет последующее соотношение изомеров изооктена-1 (I) и изооктена-2 (II) в продуктах реакции (изображено на рисунке 12):

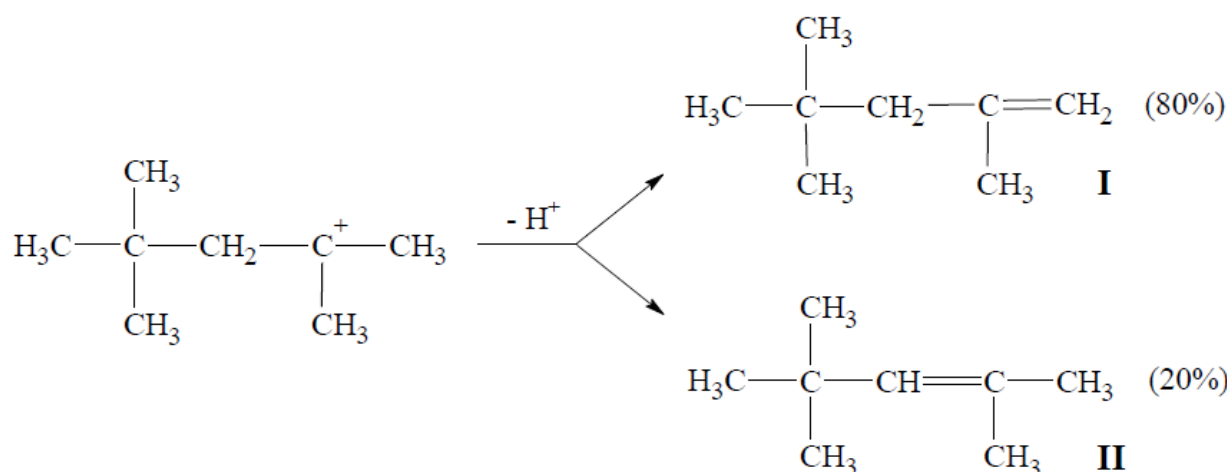


Рисунок 12 – Соотношения образования изомеров изооктена при стабилизации трет-октильного карбокатиона

Скорость реакции роста и обрыва цепи, а точнее соотношение их констант определяют степень олигомеризации олефина. Реакция образования олигомера – реакция обрыва цепи – представляет собой процесс отдачи протона молекуле олефина или катализатору. Если в качестве катализатора процесса использовать фосфорную или серную кислоты, то образование олигомера происходит через промежуточные продукты (изображено на рисунке 13), представляющие собой алкиловые эфиры данных кислот [13]. В

результате чего температуру протекания процесса определяет стабильность образовавшегося эфира, которая снижается с увеличением молекулярной массы исходного алкена.

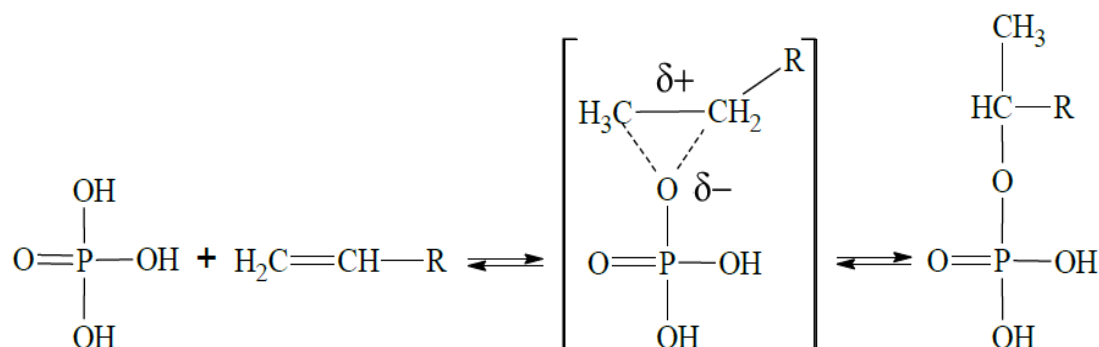


Рисунок 13 – Механизм образования алкилового эфира фосфорной кислоты

1.4.2 Катализаторы олигомеризации

Реакции олигомеризации низших олефинов ускоряются в присутствии кислотных катализаторов. В качестве таковых обычно используют минеральные кислоты, цеолиты, гетерогенные никелевые катализаторы, гомогенные никелевые катализаторы, катализаторы на основе переходных металлов помимо никеля. Наличие кислотных центров обуславливает протекание значительной части побочных реакций изомеризации, циклизации, ароматизации, дегидрирования, крекинга и гидрирования, которые снижают селективность целевой реакции олигомеризации.

С увеличением температуры процесса увеличивается доля вторичных реакций. За счет олигомеризации продуктов побочных процессов изомеризации, дегидрирования и крекинга повышается количество нежелательных продуктов.

Структурные свойства и состав катализатора оказывают значительное влияние на температуру процесса. При использовании твердой фосфорной кислоты в качестве катализатора оптимальным является диапазон температур от 150 °С до 250 °С, для катализаторов на основе цеолитов – 190-375 °С,

катализаторы на основе ионообменных смол активируют процесс при температурах до 100 °С.

1.4.2.1 Минеральные кислоты

Для олигомеризации непредельных соединений обычно используют серную и фосфорную кислоты. Фосфорная кислота проявляет большую активность в данной реакции. Одно из наиболее распространенных применений минеральных кислотных катализаторов олигомеризации непредельных соединений – использование фосфорной кислоты на кизельгуре, о котором первоначально в 1935 г. сообщил В. Н. Ипатьев [14]. Также данный процесс известен как Catpoly, в настоящее время он используется по всему миру примерно на тридцати заводах по производству полимербензина путем олигомеризации пропилена или бутиленов [15].

Большое распространение получил катализатор на основе пиррофосфорной кислоты и оксида кремния, так называемый «твердая фосфорная кислоты». Однако, основным недостатком данного катализатора является малый срок службы (45 суток). Небольшой срок службы катализатора связан с тем, что воздействие высоких температур приводит к снижению прочности силикофосфатной основы. Также на срок службы катализатора влияет наличие влаги в исходном сырье, под воздействием которой силикофосфатная основа катализатора подвергается гидролизу и разрушается. Но отсутствие влаги также недопустимо.

К недостаткам данного типа катализаторов также можно отнести активную деструкцию зерен катализатора и улетучивание кислоты с поверхности носителя, что вызывает коррозию оборудования. Также данный тип катализатора не поддается регенерации.

1.4.2.2 Цеолиты

Из-за проблем с утилизацией и быстрой дезактивацией фосфорнокислотного катализатора все чаще от него отказываются в пользу цеолитсодержащих катализаторов из семейства пентасилов – высококремнеземистых цеолитов [16]. В отечественной промышленности

процесс олигомеризации бутиленовой фракции в высокооктановые компоненты осуществляется при высоких температурах на цеолитсодержащем катализаторе. При этом протекают реакции олигомеризации, крекинга, изомеризации, циклизации и ароматизации [17].

Различные цеолиты были исследованы в качестве катализаторов олигомеризации этилена. Они обладают некоторыми положительными свойствами гетерогенного катализатора, такими как возможность проведения процесса в проточной системе, легкая регенерация катализатора и отделение от продуктов. Но эти катализаторы показали низкую селективность по отношению к α -линейным олефинам, в продуктах присутствует большое количество разветвленных и циклизированных олефинов, парафинов и ароматических углеводородов, особенно когда олигомеризация этилена проводится при более высоких температурах, порядка 300 °С. Также при этих температурах наблюдается крекинг продуктов. Только в присутствии цеолитов с высоким содержанием кремнезема, обладающих сильными кислотными центрами Бренстеда, получают линейные олигомеры. В этом случае механизм олигомеризации олефинов принимает катионный характер [9].

Так в работе [18] приводятся результаты олигомеризации смеси изоамиленов в присутствии цеолитов H-FAU-6, H-FAU-30, H-BEA (Si/Al=25) и H-MOR-20. Смесь изоамиленов имела следующий состав: 94 % масс. 2-метилбут-2-ена и 6 % масс. 2-метилбут-1-ена. Реакция проводилась в периодическом реакторе с магнитной мешалкой при давлении 0,2 МПа в интервале температур 60 – 100 °С. Загрузка сухого образца катализатора менялась от 0,5 до 6 г. Авторами показаны следующие данные, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели конверсии и селективности цеолитных катализаторов

	H-BEA-25	H-FAU-30
Конверсия изоамиленов	98,0 – 99,5 %	
Селективность по:		
димерам	65,0 – 75,6 %	32,8 – 51,3 %
тримерам	19,0 – 28,9 %	43,0 – 44,0 %
продуктам крекинга (C ₆ -C ₉ + C ₁₁ -C ₁₄)	6,0 %	23,5 %

Также авторами показывается, что наибольшая селективность по тримерам смеси изопентенов была обнаружена при использовании цеолита H-FAU-30, который является самым широкопористым в ряду испытанных катализаторов, представленных выше. Выход тримеров составлял 45 – 50 %, конверсия изоамилена при этом составила более 90 %. Максимальный выход димеров получен на цеолитах H-BEA и H-MOR – 70-75 %.

В другой работе [19] представлен метод олигомеризации пентена-1 на мезопористом цеолите ZSM-5 в H-форме, полученном постсинтетической щелочной обработкой. При пропускании пентена-1 в растворе гептана (60:40) через проточный реактор в присутствии цеолита MFI (Al/Si=15) при температуре 200 °C и давлении 4 Мпа с объемной скоростью подачи сырья 0,17 ч⁻¹ конверсия мономера достигала 95-99 %, селективность образования олигомеров составила 45-55 %. Авторами подчеркивается ряд недостатков данного способа: высокие давление и температура реакции, а также использование растворителя, что затруднит выделение продуктов реакции. Также авторами подчеркиваются преимущества в активности и стабильности катализатора ZSM-5 с наноразмерными кристаллами и мезопористой структурой.

1.4.2.3 Ионообменные смолы

В настоящее время актуальными являются работы, направленные на создание новых гетерогенных катализаторов олигомеризации олефинов на

основе ионообменных смол, обладающих высокой селективностью действия и активностью.

В работе [20] авторами изучена олигомеризация изобутилена на сульфокатионитах Tulsion 66 MP и Amberlyst 36 Dry. Концентрация изобутилена составляла 99,99 % масс. Олигомеризация проводилась в герметичных цилиндрических реакторах периодического действия, изготовленных из молибденового стекла. Реактор предварительно герметизировали и охлаждали до 258 К, после чего подавали газообразный изобутилен. Загрузка катализатора составляла 10-30 % масс. Реакционную нагревали в интервале 293-368 К. Полученные димеры содержали 85,0 % 2,4,4-триметилпентен-1 и 14,5 % 2,4,4-триметилпентен-2.

«Уже при минимальном времени контакта 0,15 мин. в реакционной массе присутствуют тримеры и тетрамеры изобутилена, однако их концентрация незначительна и составляет менее 0,3 % масс. для тримеров и 0,02 % масс. для тетрамеров. Увеличение температуры приводит к снижению концентрационного уровня димеров с 60 % масс. до 30 % масс., при этом концентрация тетрамеров увеличивается до 20 % масс. Помимо олигомеризации изобутилена протекает изомеризация димеров. С увеличением температуры до 373 К при времени контакта более 10 мин. протекает деструкция тетрамеров с образованием тримеров, которые преобладают над другими компонентами реакционной массы. За время контакта 55 мин. концентрация тримеров увеличивается до 50 % масс., а концентрация тетрамеров не превосходит 20 % масс.» [21].

В другой работе [22] представлена селективная олигомеризация винилиденовых углеводородов как способ очистки фракции октена-1. В качестве катализатора олигомеризации использовалась фракция 0,5-0,8 мм макропористой катионообменной смолы Lewatit K-2425 с диаметром пор 240 Å. Общая обменная емкость 5,20 мг-экв/г, максимальная температура использования 130 °С.

Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Подогрев осуществлялся на водяной бане. Олигомеризацию проводили при температуре 80 °С в течение 3 часов. Загрузка катализатора составила 10 % масс.

Степень превращения винилиденовых углеводородов составила 94,66 %, а их содержание снизилось с 1,8 до 0,096 % масс.

Полученную реакцию массу перегоняли при атмосферном давлении, выделяя в качестве дистиллята очищенную от винилиденовых углеводородов фракцию октена-1.

Авторами показана возможность повторного использования отработанного катализатора и отмечено, что скорость превращения винилиденовых углеводородов на отработанном катализаторе выше, чем на свежем, то есть увеличение продолжительности использования катализатора приводит к увеличению его активности к представленному процессу. Однако отмечено, что увеличение продолжительности процесса приводит к повышению содержания изомеров с внутренней двойной связью. Авторы высказывают мнение, что данное явление может быть связано с макропористой структурой катализатора. При проведении процесса в реакторе идеального смешения повторное использование катализатора приводит к тому, что часть сорбированного олефина не удаляется из пор катализатора и находится в каталитической зоне продолжительное время, достаточное для вовлечения в реакцию менее активных α -изомеров и изомеров с внутренней двойной связью. Поэтому авторы делают вывод о том, что на практике необходимо проводить процесс в реакторе идеального вытеснения, в котором обеспечивается вытеснение из пор катализатора олефина его свежими порциями.

1.5 Патентный поиск

Среди существующей патентной литературы не обнаружено данных о способах переработки кубового остатка со стадии ректификации возвратного растворителя производства полиизопренового каучука. Поэтому подобраны наиболее близкие к теме исследования патенты – аналоги.

«Известен способ очистки возвратного растворителя в производстве диеновых полимеров путем ректификации, в котором с целью удаления непредельных углеводородов, кислородсодержащих соединений и продуктов кислого характера растворитель предварительно смешивают с 1-30%-ным раствором щелочи при 0-100°C, взятых в объемном соотношении растворитель - водный раствор щелочи от 0,1:1 до 5:1, а затем водой в том же объемном соотношении при 10-40°C» [23].

«Известен способ, позволяющий упростить технологию, снизить коррозионность оборудования и повысить степень отделения олигомеров бутадиена за счет того, что в возвратный толуол вводят 0,001 масс.% диоксим-п-хинона или его смесь с 4,5,7,4, 5, 7 -гексаокси- 3,3,3, 3 -тетраметил-1,1 -спиро-бис-инданом в массовом соотношении 1:1 в количестве 0,0003-0,001 масс.% на толуол и осуществляют отделение олигомеров бутадиена на роторно-пленочном испарителе с последующей отгонкой толуола в процессе ректификации» [24].

«Известен способ очистки бензола и толуола от примесей неароматических углеводородов путем ректификации ароматического экстракта с использованием азеотропобразующих растворителей, отличающихся тем, что в качестве азеотропобразующего растворителя используют кислородсодержащую высокооктановую добавку к бензину, представляющую собой простой эфир, выбранный из группы, содержащей метил-трет-бутиловый эфир, этил-трет-бутиловый эфир, метил-трет-амиловый эфир, диизопропиловый эфир, или спирт, выбранный из группы, содержащей этанол, 2-пропанол, трет-бутанол, или смесь указанных спиртов

или метанола с эфирами, взятую в массовом соотношении 8 - 28 : 1 к неароматическим углеводородам экстракта, причем отгоняемые азеотропные смеси направляют в бензин без регенерации растворителя» [25].

«Известен способ очистки ароматических углеводородов от непредельных и сернистых соединений путем адсорбции с использованием адсорбента с твердой активной поверхностью, отличающийся тем, что, с целью упрощения технологии процесса, в качестве адсорбента используют синтетический цеолит типа NiCaX со степенью замещения катиона кальция на катион никеля от 10 до 65 вес. %» [26].

1.6 Выводы по разделу

В разделе Литературный обзор подробно представлена классификация методов разделения с примерами физико-химических и химических методов. Отдельно рассмотрены способы химической очистки, нашедшие широкое применение в промышленности. Описаны методы определения и выделения непредельных соединений с помощью обработки последних растворами серной кислоты различных концентраций, а также путем обработки галогенами.

Отдельное внимание уделено выделению непредельных соединений путем их олигомеризации. Рассмотрена теория олигомеризация, представлен механизм реакции на примере изобутилена. Также отмечены основные зависимости данной реакции от условий ее проведения. Подробно рассмотрены катализаторы процесса, как уже широко используемые в промышленности катализаторы на основе фосфорной кислоты, так и имеющие перспективу гетерогенные катализаторы на основе ионообменных смол.

Проведенный патентный поиск выявил аналоги представленного в работе способа очистки и выделения растворителя.

2 Экспериментальная часть

2.1 Методическое описание

2.1.1 Методика приготовления катализатора уголь, пропитанный H_2SO_4

Через колонку, набитую формованным углем, пропускали 10%-ный раствор серной кислоты. Кислоту прикапывали из делительной воронки со скоростью 1 капля в секунду. Процесс продолжали до получения на выходе из колонки кислоты постоянной концентрации. Затем катализатор высушивали на воздухе.

2.1.2 Методика определения температуры вспышки в открытом тигле

Данная методика устанавливает метод определения температуры вспышки в открытом тигле отработанных нефтепродуктов [27].

Испытуемый нефтепродукт наливают в тигель до метки, не допуская разбрызгивания нефтепродукта и смачивания стенок тигля выше уровня жидкости, т.е. выше указанной метки. Термометр устанавливают строго в вертикальном положении таким образом, чтобы ртутный шарик находился в центре тигля примерно на одинаковом расстоянии от дна тигля и поверхности нефтепродукта. Тигель нагревают таким образом, чтобы испытуемый нефтепродукт нагревался на 10 °С/мин. За 40 °С до ожидаемой температуры вспышки снижают скорость нагрева до 4 °С/мин. За 10°С до ожидаемой температуры вспышки нефтепродукта медленно проводят пламенем зажигательного приспособления по краю тигля на расстоянии 10-14 мм от поверхности испытуемого нефтепродукта и параллельно этой поверхности. Длина пламени должна быть 3-4 мм. Время перемещения пламени от одной стороны тигля до другой - 2-3 с. Если при первом поднесении пламени вспышка не произошла, испытание продолжают, повторяя проверку на вспышку через каждые 2°С. Если вспышка произошла

в интервале $\pm 10^{\circ}\text{C}$ от нормируемого значения, за результат испытания принимают фактически полученную температуру вспышки. При не явно выраженной вспышке значение температуры вспышки пробы подтверждают последующей вспышкой через 2°C .

2.1.3 Методика проведения эксперимента

Процесс олигомеризации непредельных соединений проводили на установке, представленной на рисунке 14. В реактор помещается расчетные 50 мл образца, загружается катализатор и якорь магнитной мешалки. Для спокойного кипения реакционной массы в реактор помещаются несколько небольших кусочков керамики. К реактору присоединяется обратный холодильник и термометр.

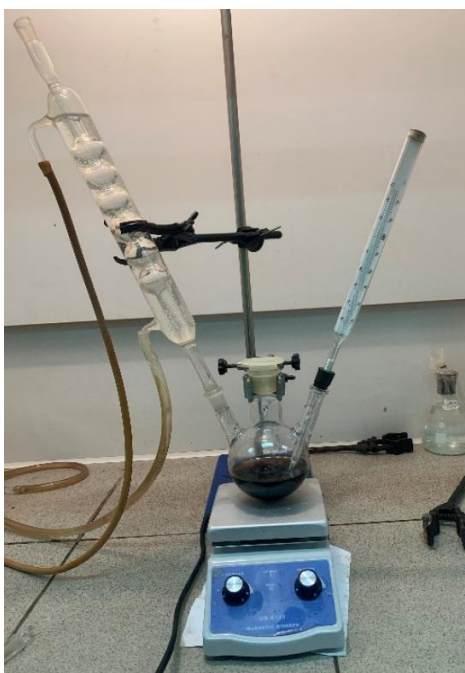


Рисунок 14 – Установка олигомеризации непредельных соединений.

Определение содержания непредельных соединений проводится согласно пункта 2.1.5. Сперва определяется йодное число исходного образца. Затем включается магнитная мешалка с электронагревом. Через каждые 30 мин проводится отбор пробы и определение йодного числа.

2.1.4 Методика определения йодного числа

Йодное число определяется по методике [28]. «В коническую колбу на 250 мл наливают 5 мл этилового спирта и вносят 2 г исследуемого образца нефтепродукта. Затем в колбу приливают 12,5 мл спиртового раствора йода и 75 мл дистиллированной воды. Быстро закрывают пробкой, аккуратно перемешивают встряхивающими движениями в течение 5 мин и оставляют в темноте еще на 5 мин для полного протекания реакции. После чего пробку и стенки колбы омывают небольшим количеством дистиллированной воды. Перед началом титрования к содержимому колбы приливают 12,5 мл 20 % водного раствора йодистого калия и 1-2 мл крахмала. Титрование проводят 0,1 н раствором тиосульфата натрия до исчезновения сине-фиолетового окрашивания. Опытным путем доказано, что отклонение от методики путем двукратного уменьшения объемов реагентов на результатах не сказывается. Также проводят контрольный (холостой) опыт, но без нефтепродукта.» [28]

«Йодное число X испытуемого нефтепродукта, г йода на 100 г нефтепродукта, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 0,01269 \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

где V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в контрольном опыте, мл;

V_1 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование испытуемого нефтепродукта, мл;

F – фактор тиосульфата натрия;

0,01269 – количество йода, эквивалентное 1 мл раствора тиосульфата натрия точно 0,1 моль/дм³;

m – масса испытуемого нефтепродукта, г.» [28].

2.1.5 Методика определения функциональных чисел

2.1.5.1 Определение кислотного числа

«Кислотным числом (к.ч.) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоновых кислот, которые содержатся в 1 г анализируемого вещества» [29].

Навеску исследуемого вещества (1 г), взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в небольшом количестве воды (5 мл). к полученному раствору добавляют 1 мл раствора фенолфталеина и титруют 0,1 Н раствором КОН (или NaOH) до появления слабо-розового окрашивания (не исчезающего в течение 30 сек.). Кислотное число определяют по формуле:

$$\text{К. Ч.} = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{g}, \quad (3)$$

где V – объем 0,1 Н раствора КОН (NaOH), израсходованного на титрование пробы, мл;

T – титр раствора КОН (NaOH), г/мл;

g – навеска исследуемого продукта, г.

2.1.5.2 Определение гидроксильного числа

«Гидроксильное число определяется числом миллиграммов гидроксида калия, необходимого для образования алкоголятов в 1 г исследуемого вещества по реакции» [29]:

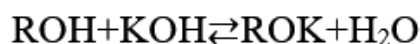


Рисунок 14 – Реакция взаимодействия алкоголятов с гидроксидом калия

Навеску исследуемого вещества (1 г), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл и добавляют 25 мл 0,5 Н спиртового

раствора КОН. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 1,5 часов.

Затем к раствору добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,5 Н раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Одновременно в тех же условиях нагревают 25 мл спиртового раствора КОН и титруют 0,5 Н раствором соляной кислоты (холостая проба).

Гидроксильное число в мл КОН на 1 г вещества вычисляют по формуле:

$$\text{Г. Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000}{g}, \quad (4)$$

где V_1 – объем 0,5 Н раствора HCl, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

V_2 – объем 0,5 Н раствора HCl, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл;

g – навеска исследуемого продукта, г; T – титр раствора HCl, г/мл.

2.1.5.3 Определение эфирного числа

«Эфирным числом называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления эфирных групп в 1 г анализируемого вещества» [29].

Значение эфирного числа определяют путем вычитания, полученного значения кислотного числа из гидроксильного числа:

$$\text{Э.Ч.} = \text{Г.Ч.} - \text{К.Ч.} \quad (5)$$

2.2 Результаты проведенных исследований

2.2.1 Выбор исследуемого образца

Образцы кубовых остатков пронумерованы следующим образом:

- 1 – кубовый остаток ректификации изопентан-толуольной фракции;
- 2 – кубовый остаток ректификации возвратного толуола;
- 3 – кубовый продукт ректификации тяжелых углеводородов возвратной углеводородной фракции;
- 4 – тяжелые углеводороды процесса ректификации стабилизированного олигомеризата;
- 5, 6 – общие сливы абсорбентов и кубовых остатков.

У имеющихся образцов кубовых остатков и абсорбентов определили температуры вспышки в открытом тигле по методике, описанной в пункте 2.1.3. Полученные результаты приведены в таблице 3:

Таблица 3 – Температуры вспышки образцов

Образец	1	2	3	4	5	6
$T_{всп}, ^\circ\text{C}$	20	40	20	74	20	20

Ранее проводились работы по исследованию состава образца 4 [30]. Проводилась вакуумная разгонка образца при помощи водоструйного насоса. Плотность образца 0,877 г/см³, рН – 7-8. Получено три фракции дистиллята и кубовый остаток. С помощью метода йодных чисел было выявлено наличие непредельных углеводородов в дистиллятных фракциях.

Из полученных данных можно отметить высокое содержание ненасыщенных соединений в дистиллятных фракциях, а также присутствие парафиновых, ароматических и кислородсодержащих соединений во всех полученных фракциях, включая кубовую. Представленные данные могут послужить основой для последующей работы с кубовым продуктом

двухстадийной ректификации стабилизированного олигомеризата, а именно для выбора методов последующей переработки [30].

Также предположительно для данного образца возможно проведение процесса жидкофазной гидрогенизации. Данный процесс ранее отрабатывался на отработанных моторных маслах. «Исследовалась возможность модификации высокомолекулярных нефтяных остатков методом прямой жидкофазной гидрогенизации. В качестве объектов исследования выступили высокомолекулярные нефтяные остатки, представляющие собой сложную многокомпонентную систему различных классов соединений, таких как, отработанные моторные масла и тяжелые кубовые остатки процессов нефтепереработки» [31-32].

Для дальнейших исследований был выбран образец 2 – кубовый остаток стадии ректификации возвратного растворителя производства полиизопренового каучука, состав которого приведен в таблице 4. Также для данного образца была определена температура начала кипения $t_{н.к.}=110$ °С. Содержание непредельных соединений в исходном образце, определенное по методике, описанной в подразделе 2.1.4, составило 12 г непредельных углеводородов на 100 г исследуемого образца.

Таблица 4 – Исходный состав кубового остатка

Наименование компонента	Массовая доля, %
Толуол	19,51
Этилбензол	менее 0,01
п+м-ксилол	0,30
Другие ароматические углеводороды	7,54
Сумма углеводородов C ₈	0,04
Сумма углеводородов C ₉	0,86
Сумма углеводородов C ₁₀	19,89
Сумма углеводородов C ₁₁ и выше	24,93
Димеры изопрена	12,82
Тримеры изопрена	14,11
Хлор-ион	0,005

2.2.2 Кислотная обработка

Исследуемый образец был обработан концентрированными, 70%-ти и 30%-ными растворами серной и ортофосфорной кислот в объемном соотношении 1:1. При взаимодействии с концентрированными кислотами происходило моментальное потемнение реакционной массы за счет образования продуктов окисления.

Взаимодействие с 30%-ными растворами кислот привело к образованию двух нерастворимых фаз. При последующей декантации кислотного слоя, наблюдалось уменьшение объема углеводородной фазы. Данное изменение можно объяснить частичным образованием сложных эфиров серной и фосфорной кислот – алкилсульфатов и алкилфосфатов.

2.2.3 Выделение непредельных соединений методом олигомеризации

Выделение насыщенных углеводородов предлагается путем олигомеризации олефинов в присутствии катализатора с последующим отделением олигомерной фазы. В качестве катализаторов олигомеризации испытывались катализаторы, нашедшие широкое применение в промышленности – макропористый сульфокатионитный катализатор КУ-2-23ФПП, сульфокатионит Amberlyst, ионообменная смола Tulsion, а также формованный уголь, пропитанный 10%-ным раствором серной кислоты (пункт 2.1.2) и кобальтовый катализатор, приготовленный путем пропитки носителя в 20%-ном растворе нитрата кобальта по методике, описанной в пункте 2.1.1.

2.2.4 Полученные результаты

Проводилась серия опытов с разными катализаторами при одинаковых прочих условиях: загрузка сырья – 50 мл, загрузка катализатора 1 г, постоянное перемешивание в интервале температур 80-90°C. Получены следующие зависимости изменения йодного числа от времени, графики которых представлены на рисунках 15 – 18:

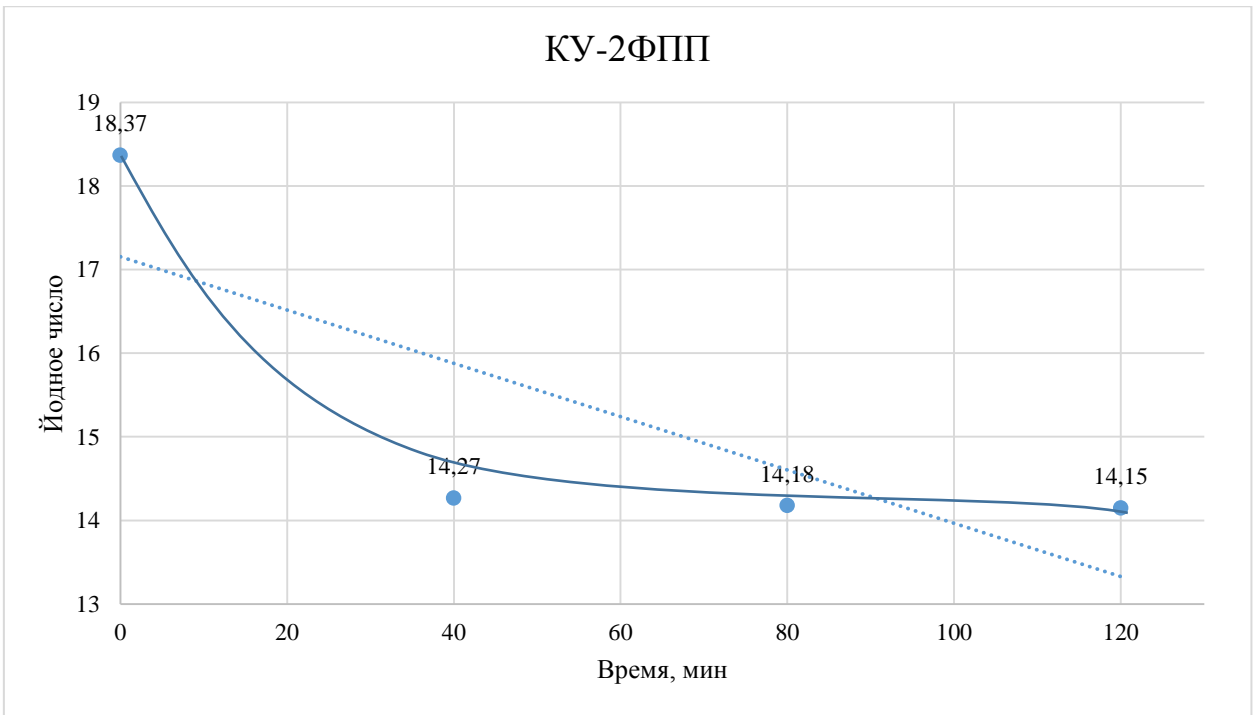


Рисунок 15 – График изменения йодного числа образца 2 с КУ-2ФПП,
 $\alpha = (18,37-14,15)/18,37=0,2297$

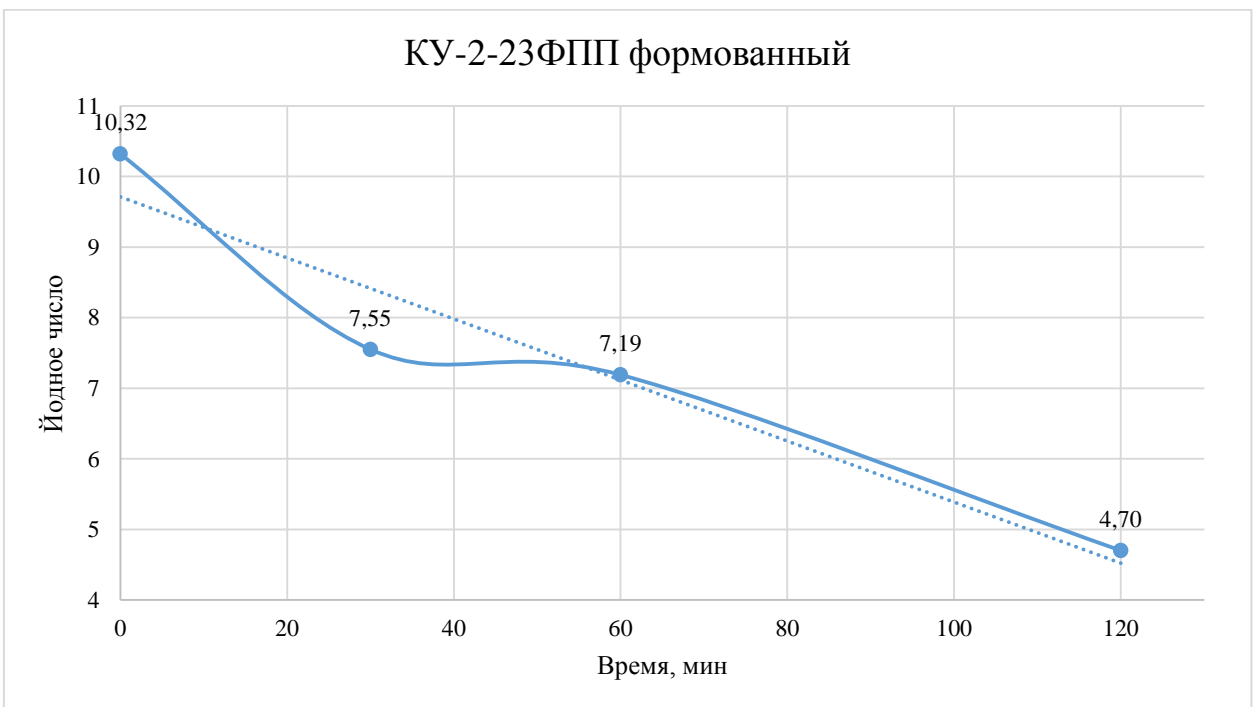


Рисунок 16 – График изменения йодного числа образца 2 с КУ-2-23ФПП
 формованный, $\alpha = (10,32-4,70)/10,32=0,5446$

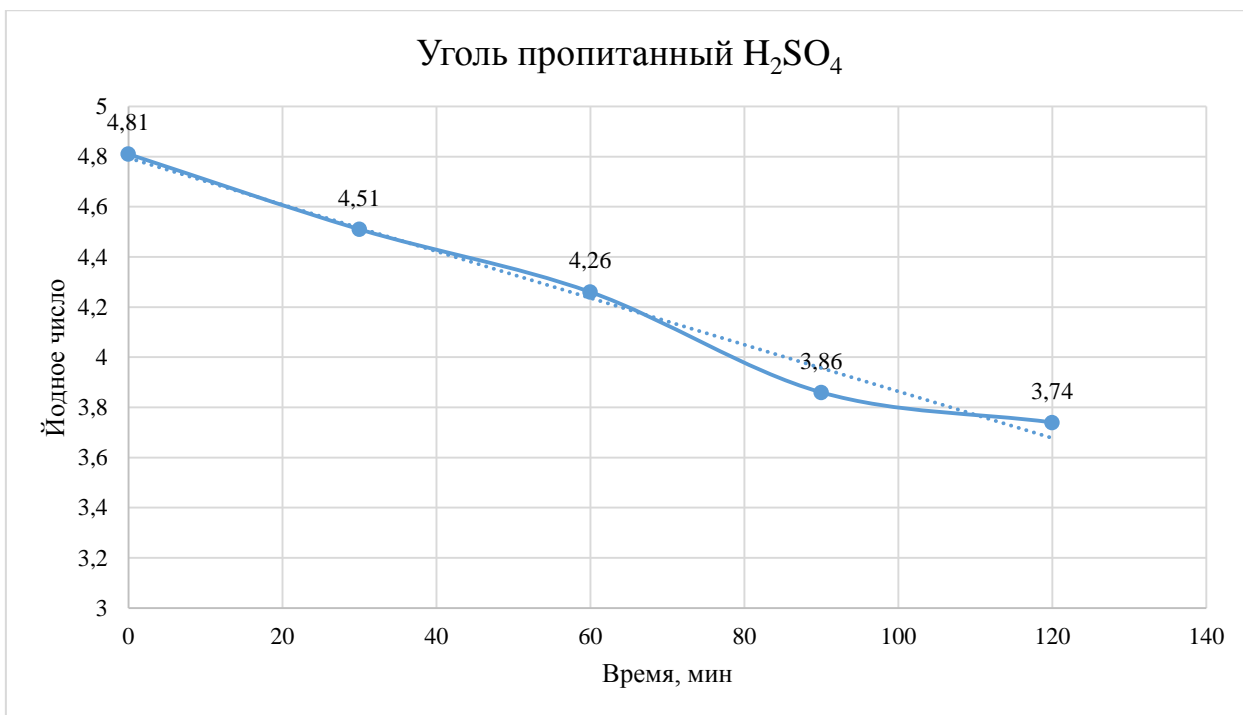


Рисунок 17 – График изменения йодного числа образца 2 с катализатором уголь, пропитанный 10%-ным H₂SO₄, $\alpha = (4,81-3,74)/4,81=0,2225$

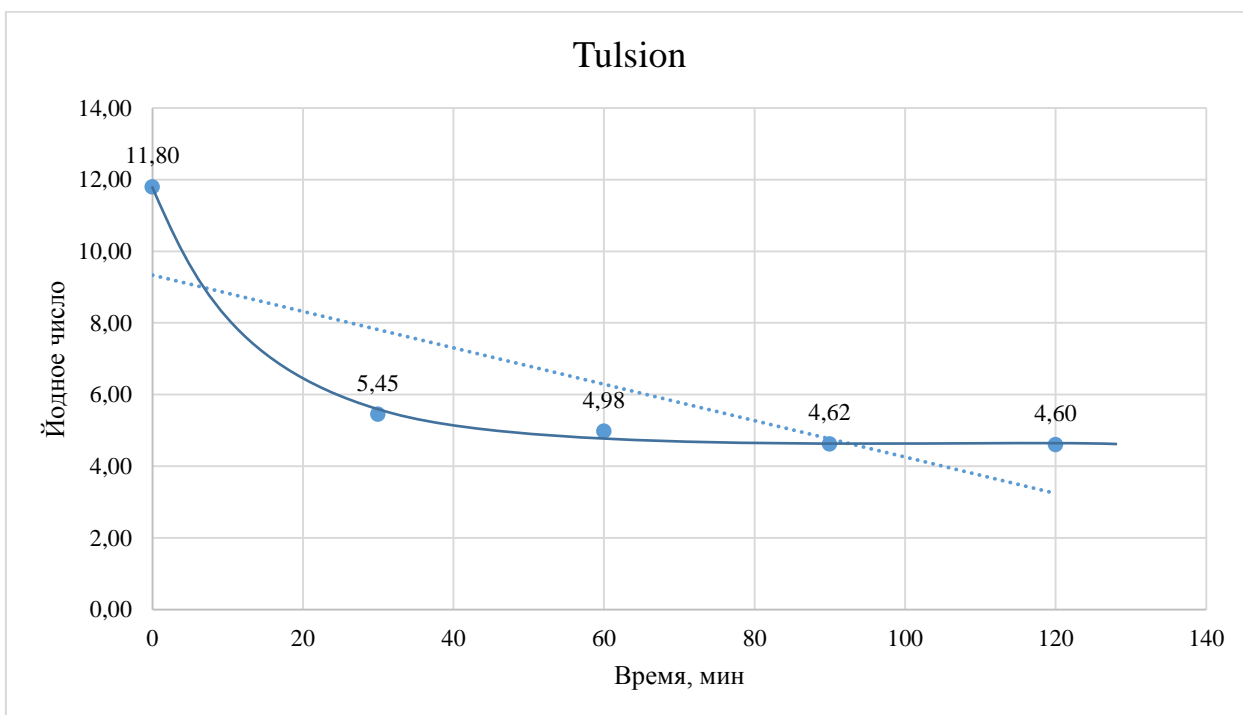


Рисунок 18 – График изменения йодного числа образца 2 с ионообменной смолой Tulsion, $\alpha = (11,80-4,60)/11,80=0,6102$

Наилучшие результаты получены в экспериментах с формованным сульфокатионитным катализатором КУ-2-23ФПП, ионообменной смолой Tulsion, физико-химические и эксплуатационные показатели которых представлены в таблицах 5 и 6. В случае с сульфокатионитом и ионообменной смолой конечная реакционная масса после остывания приобрела более светлый оттенок.

Таблица 5 – Физико-химические и эксплуатационные показатели катализатора КУ-2-23 ФПП

Наименование показателя	КУ-2-23 ФПП
Полная статическая обменная емкость, ммоль/г	3,9
Каталитическая активность, %	72
Насыпная плотность, г/см ³	0,6
Массовая доля влаги, %	16
Набухание в воде, %	100
Удельный объем набухшего в воде формованного катализатора, см ³ /г	4,6

Таблица 6 – Физико-химические и эксплуатационные показатели катализатора Tulsion

Наименование показателя	Tulsion
Полная статическая обменная емкость, мэк/мл	1,92
Массовая доля влаги, %	53,25
Эффективный размер гранул, мм	0,55
Коэффициент однородности	1,45
Объемная доля рабочей фракции, %	98,33
Размер гранул, мм	0,42-1,20

В одном из экспериментов с формованным сульфокатионитным катализатором КУ-2-23ФПП процесс проводили в два этапа: на первом провели загрузку 50 мл образца и 1 г катализатора, осуществляли постоянное перемешивание с нагревом до 90°C, отобрали 3 пробы через каждые 30 минут после начала опыта. На втором этапе после остывания реакционной массы через сутки дополнительно внести 2 г катализатора и продолжили

перемешивание. Нагрев осуществляли до 75°C. Отобрали 4 дополнительные пробы. Была получена следующая зависимость, показанная на рисунке 19:

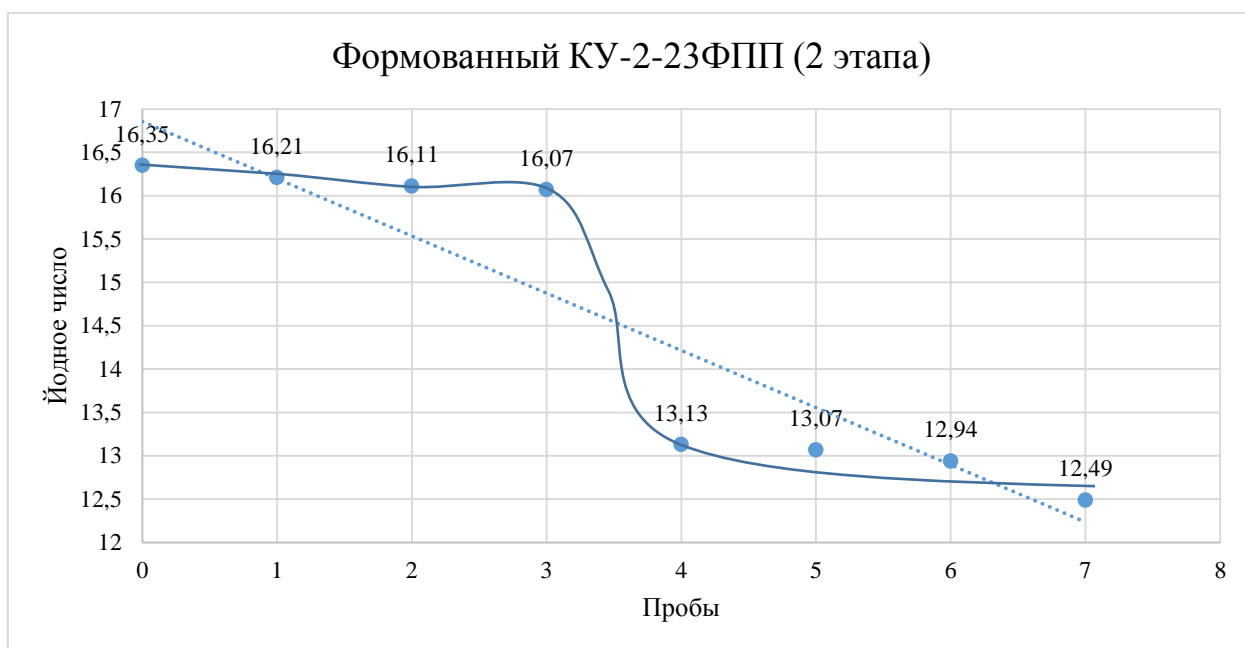


Рисунок 19 – График изменения йодного числа образца 2 с формованным КУ-2-23ФПП в 2 этапа, $\alpha = (16,35-12,49)/16,35=0,2361$

Часть реакционной массы после остывания залили горячей водой 70°C. Смесь разделилась на три слоя, как показано на рисунке 20: верхний (органический) – непрозрачный, светло-коричневого цвета и нижний (водный) с желтой пленкой полимера/олигомера.



Рисунок 20 – Результат отмывки реакционной массы горячей водой

После разделения органический слой пропустили через бумажный фильтр. Часть полимера/олигомера прошло через фильтр, часть осталась на нем и после высыхания на фильтре образовалась прочная глянцевая поверхность (изображено на рисунке 21).



Рисунок 21 – Полимерная пленка, образовавшаяся на фильтре

Следующая серия опытов проводилась с разной загрузкой катализатора КУ-2-23 ФПП и с добавлением 70%-го раствора H_3PO_4 . Внесение кислоты проводили по 0,1 мл после каждого отбора пробы. В общей сложности было добавлено не более 0,5 мл раствора кислоты. Внесение большего объема кислоты (до 0,8 мл) приводило к образованию продуктов осмоления, в результате чего реакционная масса приобретала темно-коричневый цвет.

В данной серии экспериментов получены следующие зависимости значений йодных чисел (рисунки 22 – 24):

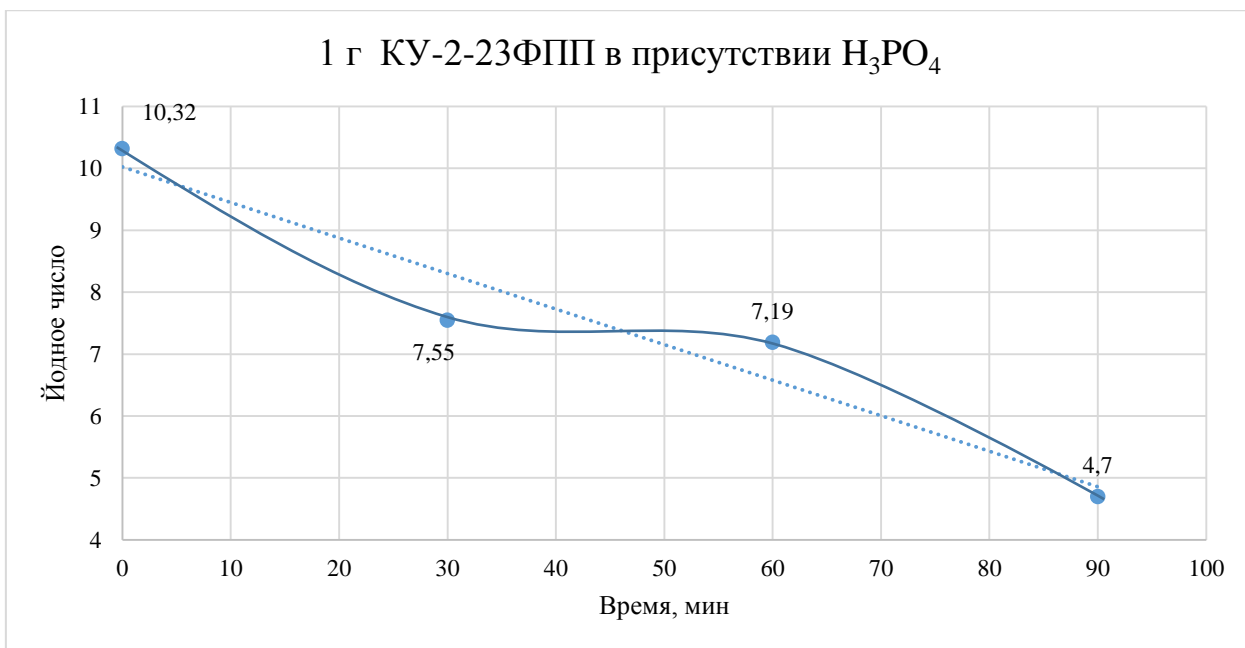


Рисунок 22 – График изменения йодного числа образца 2 с формованным КУ-2-23ФПП (1 г) с внесением 70%-го раствора H_3PO_4 ,
 $\alpha = (10,32 - 4,7) / 10,32 = 0,5446$

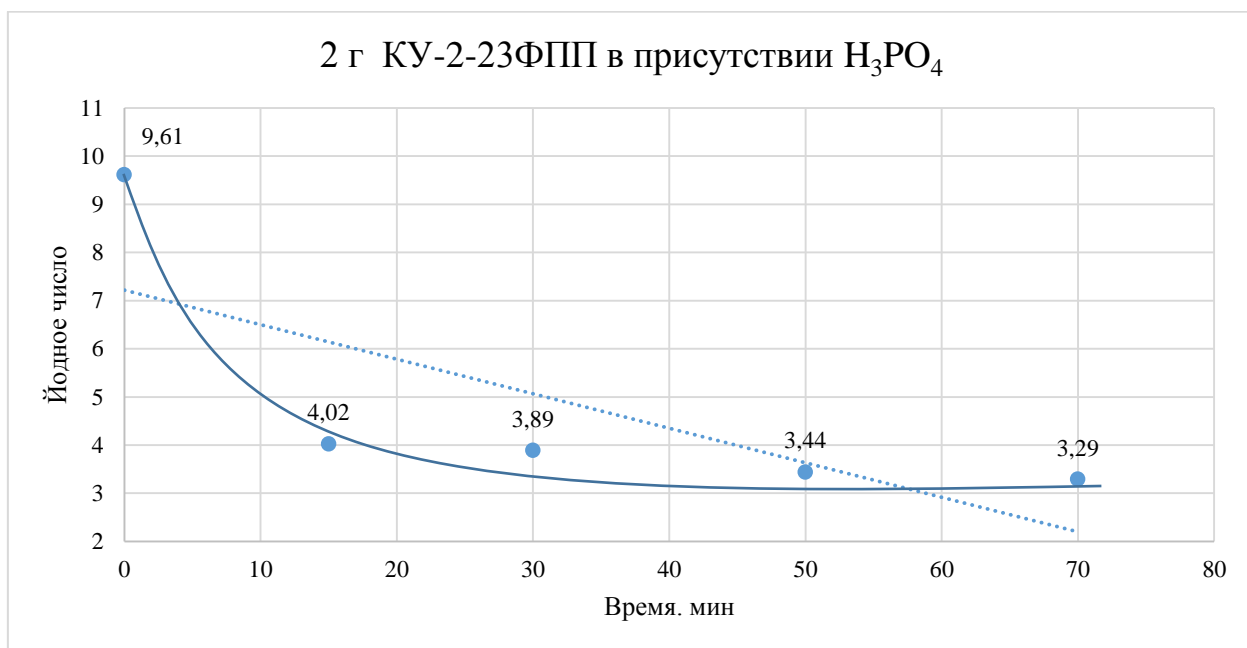


Рисунок 23 – График изменения йодного числа образца 2 с формованным КУ-2-23ФПП (2 г) с внесением 70%-го раствора H_3PO_4 ,
 $\alpha = (9,61 - 3,29) / 9,61 = 0,6576$

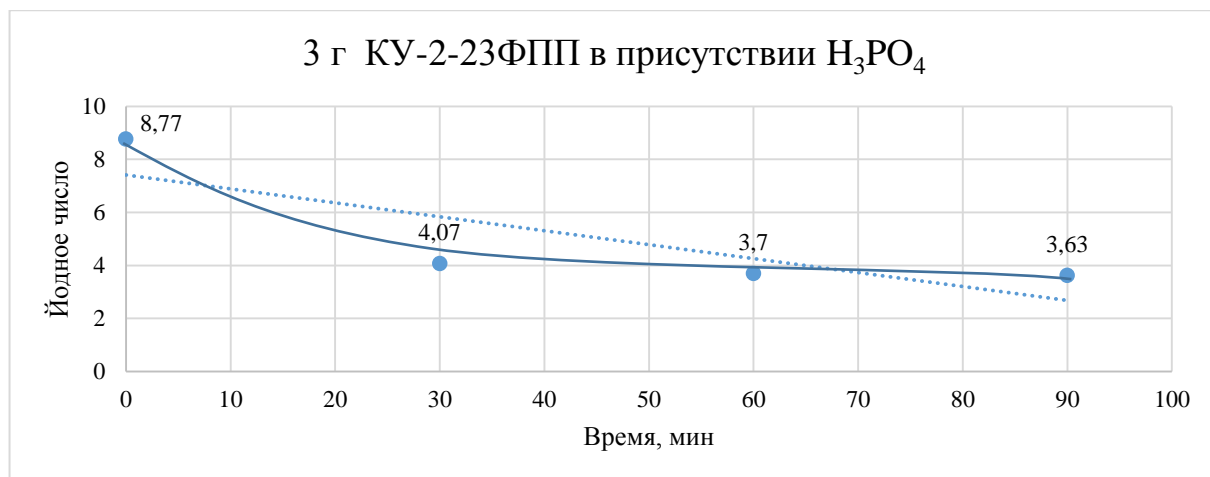


Рисунок 24 – График изменения йодного числа образца 2 с формованным КУ-2-23ФПП (3 г) с внесением 70%-го раствора H₃PO₄,
 $\alpha = (8,77 - 3,63) / 8,77 = 0,5861$

Очередная серия экспериментов была проведена с использованием ионообменной смолы Tulsion. Также, как и в серии с КУ-2-23 ФПП выявлялась зависимость изменения значений йодного числа от массы загруженного катализатора и присутствия раствора фосфорной кислоты (рисунки 25 – 27).

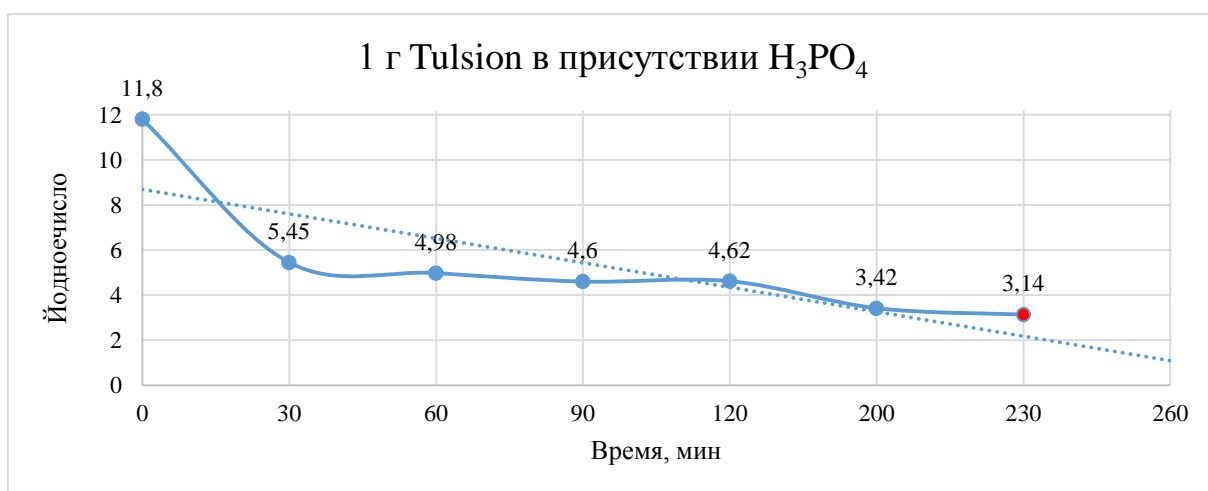


Рисунок 25 – График изменения йодного числа образца 2 с Tulsion (1 г) с внесением 70%-го раствора H₃PO₄, $\alpha = (11,8 - 3,14) / 11,8 = 0,7339$

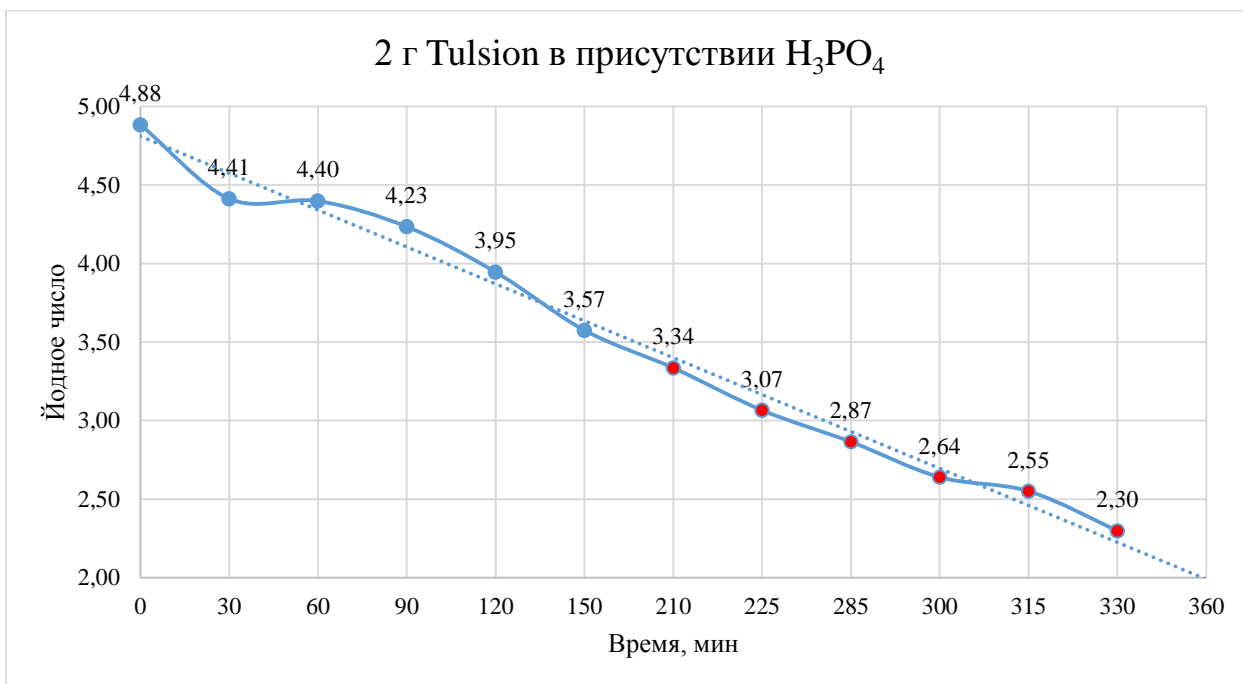


Рисунок 26 – График изменения йодного числа образца 2 с Tulsion (2 г) с внесением 70%-го раствора H_3PO_4 , $\alpha = (4,88-2,30)/4,88=0,5287$

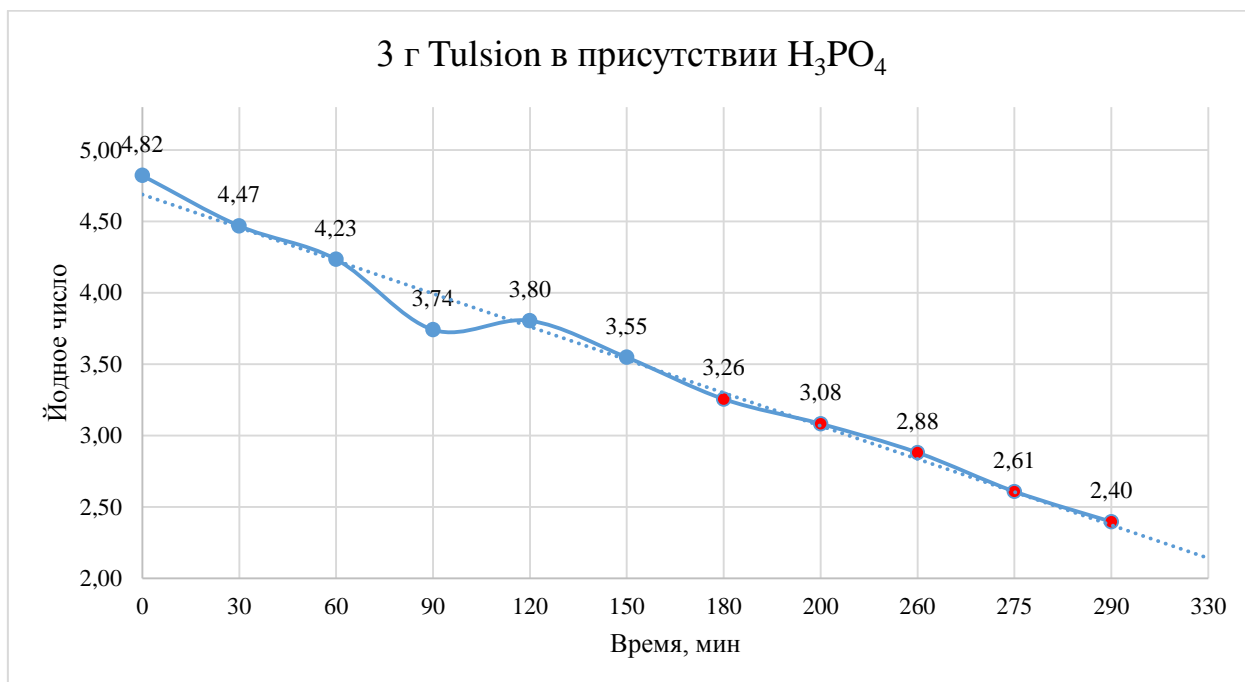


Рисунок 27 – График изменения йодного числа образца 2 с Tulsion (3 г) с внесением 70%-го раствора H_3PO_4 , $\alpha = (4,82-2,40)/4,82=0,5021$

В каждой серии проведенных опытов реакционная масса после остывания становилась более светлой, как показано на рисунках 28 – 29.



Рисунок 28 – Визуально заметное изменение цвета реакционной массы

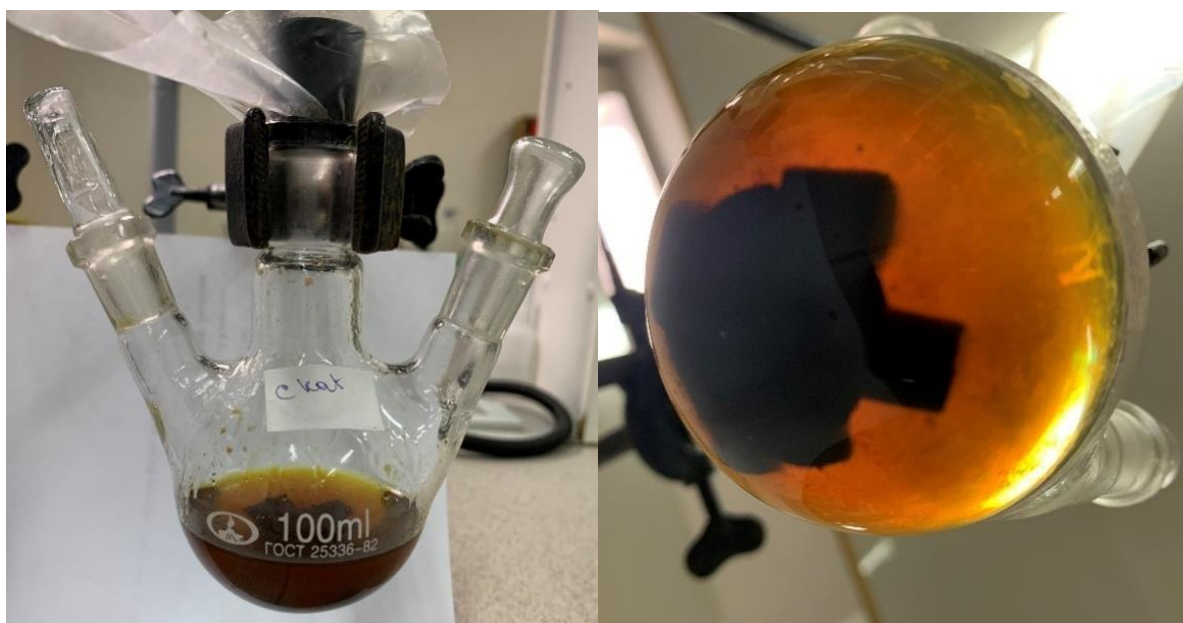


Рисунок 29 – Изменение цвета реакционной массы

После фильтрации конечной реакционной массы на фильтре оставались маслянистые капли, которые после высыхания напоминали крошку полимера (рисунок 30).

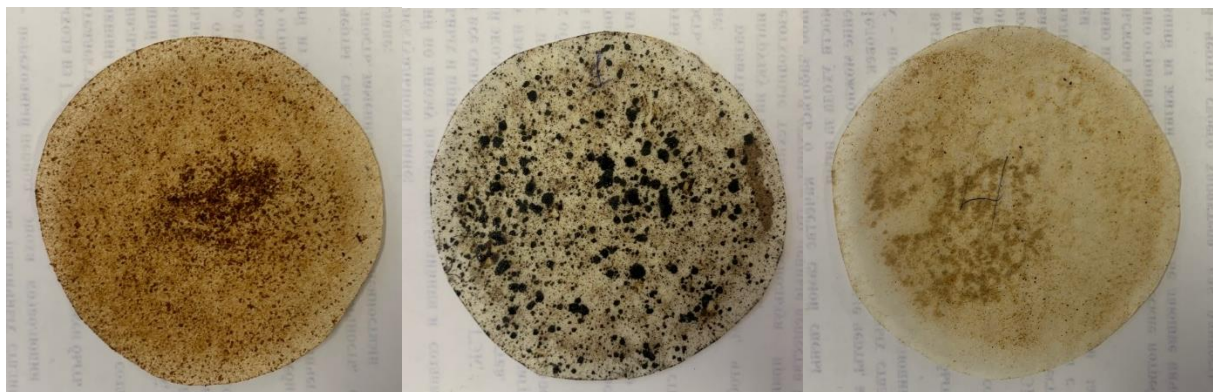


Рисунок 30 – Отфильтрованный и высушенный олигомер

В опыте с загрузкой катализатора 3 г КУ-2-23 ФПП отработанный катализатор высушили и измерили конечную массу. Привес составил 54,33 % масс. Внешне катализатор стал более темного цвета (рисунок 31). Также после высыхания он стал более хрупким. Все это свидетельствует о забивке пор катализатора (рисунок 32), в результате чего он теряет свои свойства.



Рисунок 31 – Внешний вид свежего (слева) и отработанного (справа) катализатора

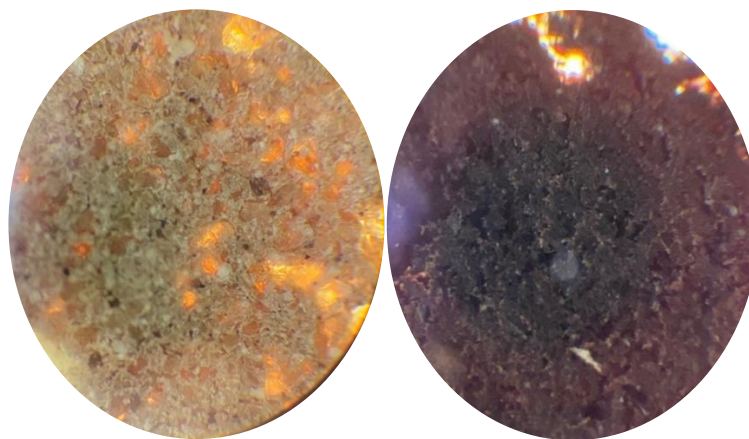


Рисунок 32 – Структура свежего (слева) и отработанного (справа) катализатора КУ-2-23 ФПП (увеличение х60)

Вывод: Скорость реакции практически не зависит от количества загружаемого катализатора. Оптимальная загрузка 2 г на 40 г сырья, что составило 5 %.

2.2.5 Анализ полученных продуктов

2.2.5.1. ИК-спектрометрия

Для исследования группового состава полученных продуктов проведена ИК-спектроскопия. В качестве образца сравнения получен ИК-спектр исходного образца, представленный на рисунке 33.

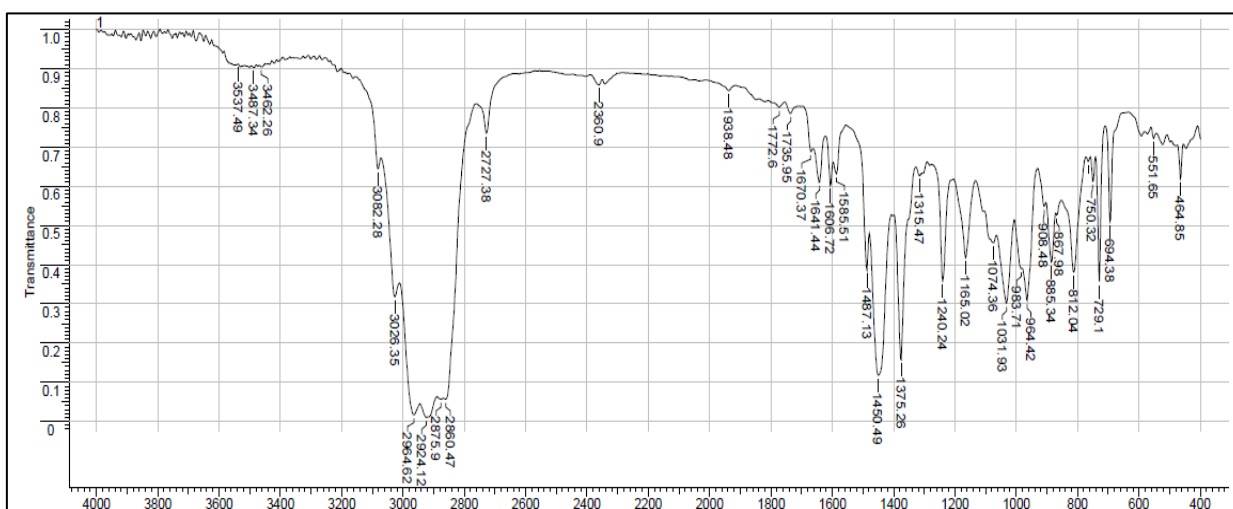


Рисунок 33 – ИК-спектр исходного образца

На рисунке 34 представлен ИК-спектр продуктов реакции с использованием катализатора КУ-2-23-ФПП и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 , и на рисунке 35 продукты реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 .

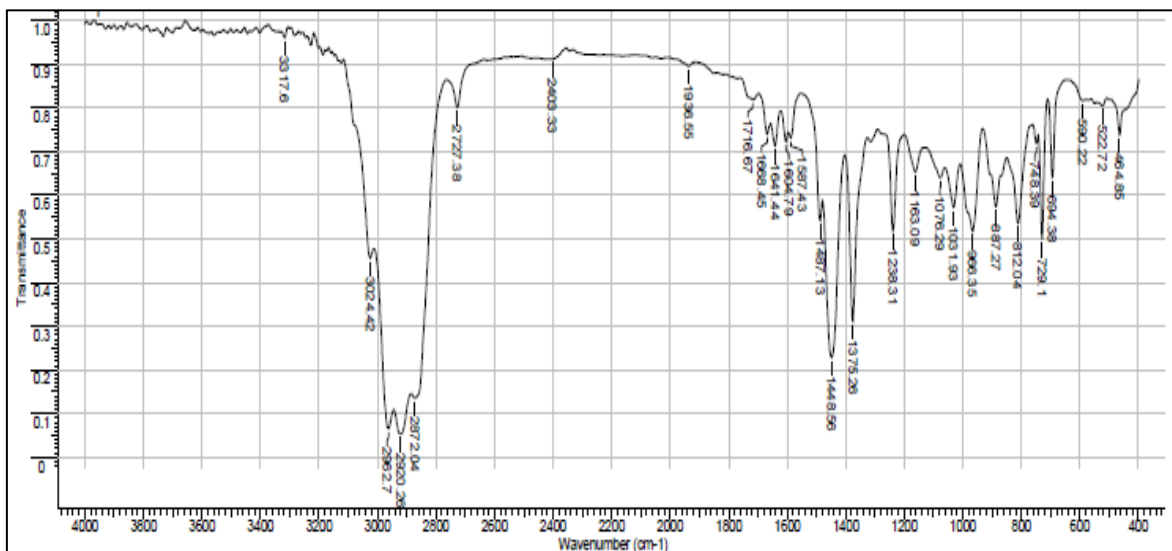


Рисунок 34 – ИК-спектр продуктов реакции с использованием катализатора КУ-2-23-ФПП и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4

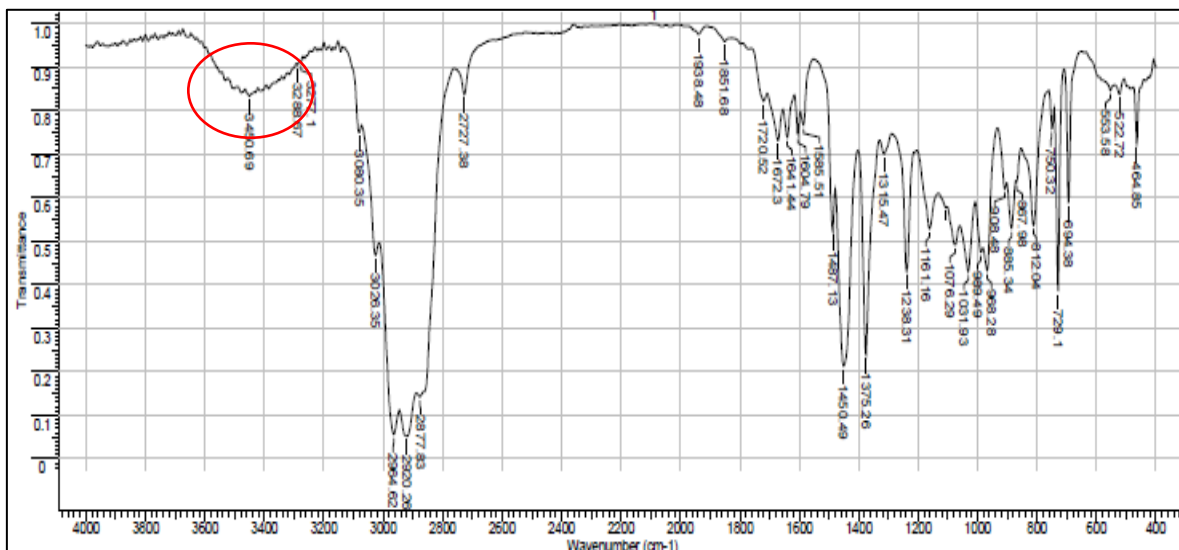


Рисунок 35 – ИК-спектр продуктов реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4

Все три спектра практически идентичны за исключением одного момента – на ИК-спектре продуктов реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 наблюдается увеличение пика в интервале $3500 - 3400 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с ИК-спектром исходного образца. Данный пик свидетельствует о наличии связанных ОН-группировок, что может означать присутствие сложных эфиров фосфорной кислоты.

2.2.5.1. Определение эфирного числа

Для того чтобы удостовериться в присутствии сложных эфиров фосфорной кислоты проведено определение функциональных чисел для исходного образца и продуктов реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 по методике, описанной в подразделе 2.1.5. Получены следующие данные, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Функциональные числа

Образец	Исходный	Продукт Tulsion
К.Ч.	$\frac{0,2 \cdot 0,00561056 \cdot 1000}{0,9928} = 1,13$	$\frac{0,6 \cdot 0,00561056 \cdot 1000}{1,0068} = 3,34$
Г.Ч.	$\frac{(26,2 - 26) \cdot 0,0182 \cdot 1000}{1,0013} = 3,64$	$\frac{(26,2 - 25,4) \cdot 0,0182 \cdot 1000}{1,0126} = 14,38$
Э.Ч.	$3,64 - 1,13 = 2,51$	$14,38 - 3,34 = 11,04$

Увеличение эфирного числа продукта по сравнению с исходным образцом в 4,4 раза свидетельствует об образовании сложных эфиров фосфорной кислоты в ходе протекания процесса.

Результаты работы отражены в виде тезиса [33].

2.3 Выводы по разделу

В разделе Экспериментальная часть подробно описаны методики проведения эксперимента (разработанная в ходе проведения научно-

исследовательской работы) и исследований, выполненных в рамках научно-исследовательской работы. Представлены состав и физические характеристики выбранного образца. Описаны результаты кислотной обработки образца 70 и 30 %-ными растворами серной и ортофосфорной кислот. Показаны результаты различных серий опытов по подбору активного и селективного катализатора процесса, оптимальной загрузки катализатора и температуры процесса, а также приведены графические зависимости изменения йодного числа по времени при использовании различных катализаторов.

По итогу серии опытов по подбору катализатора сделан вывод, что наибольшую активность в данном процессе проявляют сульфокатиониты КУ-2-23-ФПП и Tulsion. Отмечено, что КУ-2-23-ФПП помимо каталитической функции дополнительно выполняет адсорбционную – образующийся олигомер адсорбируется на поверхности катализатора, при этом катализатор теряет свою активность и дальнейшей регенерации не подлежит.

Экспериментальным путем определены оптимальные условия процесса:

- Загрузка образца – 40 г;
- Загрузка катализатора – 5 %;
- Температура 45-80 °С;
- Длительность процесса – 60-240 мин;
- При постоянном перемешивании;
- Добавление по 0,2 мл 70 %-го раствора H_3PO_4 после каждого отбора пробы.

При исследовании продуктов реакции методом ИК-спектроскопии сделано предположение, что среди продуктов реакции с использованием катализатора Tulsion и добавлением 70 %-го раствора H_3PO_4 содержатся сложные эфиры фосфорной кислоты. Присутствие которых подтверждено путем определения эфирного числа образца.

3 Технологическая часть

3.1 Описание технологической схемы

3.1.1 Олигомеризация непредельных соединений с последующим выделением растворителя

Сырьем является смесь углеводородов, содержащая непредельные соединения олефинового и диенового ряда. В качестве сырья могут быть использованы отработанные абсорбенты или кубовые остатки различных стадий производств изобутилена, изопрена, изопренового каучука и бутилкаучука. Содержание непредельных соединений в таких абсорбентах и кубовых остатках чаще всего не превышает 15-20 % масс. [34].

Полимеризация/олигомеризация непредельных соединений проводится в реакторах Р-5/1 и Р-5/2, работающих как один. Реакторы представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты. Процесс полимеризации/олигомеризации проводится на катализаторе, который располагается в средней части каждого реактора пятью слоями по 1 м высотой каждый. Аппараты работают в гидравлически заполненном состоянии [2].

Сырье из емкости Е-1 подается в верхнюю часть реактора Р-5/1 на первый слой катализатора, предварительно подогретый в теплообменнике Т-4 до температуры не более 90 °С. Сырье поступает в трубное пространство теплообменника, в межтрубное пространство подается горячий паровой конденсат. Подача сырья осуществляется одним из насосов Н-2/1 или Н-2/2. Контроль уровня в емкости Е-1 осуществляется регулятором расхода FIRC-02. Контроль температуры сырья на входе в реактор Р-5/1 осуществляется по прибору поз. TIRA-03 и регулируется подачей парового конденсата в межтрубное пространство подогревателя Т-4. Регулятор установлен на линии подачи парового конденсата в подогреватель Т-4. Предусмотрена подача

70%-ного раствора ортофосфорной/серной кислоты в линию сырья непосредственно перед входом реактор Р-5/1.

Поскольку в кубовых остатках могут содержаться различные твердые примеси, представляющие собой частицы металлов или продуктов осмоления, сырье до подогрева до необходимой температуры, проходит через фильтры механической очистки Ф-3/1 и Ф-3/2. В работе могут находиться как один фильтр (второй в резерве, при забивке фильтра, находящегося в работе, производится переключение на резервный), так и оба одновременно, работающих по параллельной схеме. При забивке одного из фильтров весь поток сырья переводится на другой фильтр, и производится чистка фильтрующих элементов. Степень забивки фильтров механической очистки контролируется по прибору, показывающему перепад давления до и после фильтров поз. PDIRA-04.1 и PDIRA-04.2.

Смесь углеводородов, пройдя все слои катализатора реактора Р-5/1, выходит из нижней его части и поступает в верхнюю часть реактора Р-5/2. При прохождении через слои катализатора реактора Р-5/1 происходит частичное охлаждение реакционной смеси. Для подогрева реакционной массы после реактора Р-5/1 до температуры реакции предусмотрен промежуточный подогреватель Т-6. Подогрев реакционной смеси происходит в трубном пространстве теплообменника за счет охлаждения парового конденсата в межтрубном пространстве аппарата. Контроль температуры реакционной массы на входе в реактор Р-5/2 осуществляется по прибору поз. TIRA-05 и регулируется подачей парового конденсата в межтрубное пространство промежуточного подогревателя Т-6. Регулятор установлен на линии подачи парового конденсата в промежуточный подогреватель Т-6. Давление в нижней части реакторов Р-5/1 и Р-5/2 контролируется приборами поз. PIRSA-06.1 и PIRSA-06.2, при превышении давления срабатывает блокировка и происходит автоматическое закрытие клапана на подаче сырья в фильтры механической очистки Ф-3/1,2 и открытие отсекателя на линии переброса сырья обратно в емкость Е-1.

Пройдя все слои катализатора реактора Р-5/2, реакционная смесь с низа реактора поступает в сборник Е-7, откуда одним из насосов Н-8/1 или Н-8/2 подается в ректификационную колонну Кт-9, которая представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого располагаются колпачковые тарелки. Уровень в емкости Е-8 выдерживается регулятором расхода FIRCA-10.

Поскольку катализатор КУ-2-23-ФПП помимо каталитической функции выполняет дополнительно адсорбционную, то большая часть образовавшегося олигомера остается в порах катализатора. В ректификационной колонне Кт-9 происходит разделение толуола и других ароматических углеводородов от более высококипящих углеводородов и не адсорбированного олигомера. Ректификационная колонна Кт-9 оснащена выносным кипятильником Т-13 в межтрубное пространство которого подается греющий пар. Температура куба колонны поддерживается регулятором расхода пара в кипятильник Т-13 поз. FIRC-12. Кипятильник Т-13 работает в паре с конденсаторосборником Е-14, конденсат из которого по уровню в аппарате поступает в емкость Е-16.

Пары ароматических углеводородов с верха колонны Кт-9 поступают в межтрубное пространство конденсатора Т-10, где они конденсируются за счет подачи охлажденной оборотной воды в трубное пространство аппарата. Конденсат самотеком сливается в сборник Е-11, откуда часть потока насосом Н-12 возвращается в колонну на орошение в виде флегмы, а другая часть по уровню в емкости Е-11 выводится на склад. Давление в колонне регулируется подачей охлажденной воды в конденсатор Т-10, регулирующее устройство расположено на линии отработанной воды из Т-10. При завышении давления поз. PIRSA-13 происходит автоматическое прекращение подачи пара в кипятильник Т-13. Расход подачи флегмы в колонну регулируется клапаном поз. FIRC-16. Расход подачи дистиллята на склад регулируется по уровню в емкости Е-11 клапаном поз. FIRC-19. Регулировка

уровня в кубе колонны осуществляется поз. FIRC-20, расположенной на линии вывода высококипящих углеводородов на склад.

Кубовый остаток колонны Кт-9, представляющий собой высококипящие углеводороды, поступает на охлаждение в трубное пространство теплообменника-рекуператора Т-15. Рекуператор представляет собой трех секционный теплообменник типа «труба в трубе».

3.1.2 Вспомогательный конденсатный контур

Охлажденный конденсат из подогревателей Т-3 и Т-6 поступает в емкость Е-18, откуда насосом Н-19 подается в межтрубное пространство рекуператора Т-15 для подогрева за счет тепла кубового остатка колонны Кт-9. Расход подачи конденсата в рекуператор Т-15 регулируется поз. FIRC-23. Регулировка подачи конденсата осуществляется по температуре кубового остатка на выходе из рекуператора Т-15 (поз. TIR-22). Уровень в емкости Е-18 регулируется поз. FIRC-24, клапан которой установлен на выводе избыточного количества конденсата в общезаводскую сеть.

После рекуператора Т-15 подогретый конденсат поступает в сборник Е-16, откуда насосом Н-17 часть потока поступает в подогреватель Т-3, другая часть в межступенчатый подогреватель Т-6. Регулировка подачи подогретого конденсата в подогреватель Т-3 осуществляется с помощью поз. TIRA-03 – температура сырья на входе в реактор Р-5/1. Регулировка подачи подогретого конденсата в межступенчатый подогреватель Т-6 осуществляется с помощью поз. TIRA-05 – температура сырья на входе в реактор Р-5/2. Также в сборник Е-16 осуществляется подача парового конденсата из конденсатосборника Е-14. Уровень в сборнике Е-16 регулируется поз. FIRC-27, клапан которой установлен на линии подачи горячего конденсата из заводской сети.

3.2 Перечень сигнализаций и блокировок

Таблица 8 – Таблица сигнализаций и блокировок

Наименование параметра	Номер позиции, единицы измерения	Величина уставки в единицах измеряемого параметра				Перечень противоаварийных воздействий системы противоаварийной защиты
		Сигнализация		Блокировка		
		min	max	min	max	
Уровень углеводородов в сборнике E-1	LIRA-01 %	20	80	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Температура сырья на входе в реактор P-5/1	TIRA-03 °C	-	90	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Перепад давления сырья до и после фильтра механической очистки Ф-3/1	PDIRA-04.1 ати	-	0,5	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Перепад давления сырья до и после фильтра механической очистки Ф-3/2	PDIRA-04.2 ати	-	0,5	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Температура сырья на входе в реактор P-5/2	TIRA-05 °C	-	90	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП

Продолжение таблицы 8

Наименование параметра	Номер позиции, единицы измерения	Величина уставки в единицах измеряемого параметра				Перечень противоаварийных воздействий системы противоаварийной защиты
Давление низа реактора P-5/1	PIRSA-06.1 ати	-	max	-	max	При превышении максимального значения нормы технологического режима – световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП. При превышении максимального критического значения – закрывается клапан на подаче сырья в теплообменник Т-3 и открытие отсекаателя на линии переброса сырья обратно в емкость Е-1.
Давление низа реактора P-5/2	PIRSA-06.2 ати	-	max	-	max	При превышении максимального значения нормы технологического режима – световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП. При превышении максимального критического значения – закрывается клапан на подаче сырья в теплообменник Т-3 и открытие отсекаателя на линии переброса сырья обратно в емкость Е-1.
Нижний уровень в реакторе P-5/1	LIRA-07.1 %	20	-	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Верхний уровень в реакторе P-5/1	LIRA-07.2 %	95	-	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Нижний уровень в реакторе P-5/5	LIRA-08.1 %	20	-	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Верхний уровень в реакторе P-5/2	LIRA-08.2 %	95	-	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Уровень в сборнике Е-7	LIRA-09 %	20	80	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП

Продолжение таблицы 8

Наименование параметра	Номер позиции, единицы измерения	Величина уставки в единицах измеряемого параметра				Перечень противоаварийных воздействий системы противоаварийной защиты
		-	max	-	-	
Температура куба колонны КТ-9	TIRA-11 °C	-	max	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Давление верха колонны КТ-9	PIRSA-13 ати	-	max	-	max	При завышении максимального значения нормы технологического режима – световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП. При завышении максимального критического значения – закрывается клапан на подаче пара в кипятильник Т-14.
Уровень с сборнике углеводородного конденсата Е-11	LIRA-15 %	20	80	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Уровень парового конденсата в конденсатосборнике Е-14	LIRCA-21 %	20	80	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Уровень охлажденного конденсата в сборнике Е-18	LIRA-25 %	20	80	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Уровень подогретого конденсата в сборнике Е-16	LIRA-26 %	20	80	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП
Уровень в кубе колонны КТ-9	LIRA-28 %	20	80	-	-	Световая и звуковая сигнализация на мониторе АСУТП [35]

3.3 Возможные неполадки при работе и способы их устранения

Таблица 9 – Возможные неполадки при работе и способы их устранения

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Действия персонала и способы устранения неполадок
Завышение температуры сырья на входе в реактор Р-5/1.	Завышена подача греющего парового конденсата в подогреватель Т-3.	Снизить подачу греющего парового конденсата в подогреватель Т-3.
	Неисправен регулятор подачи греющего парового конденсата в подогреватель Т-3.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
	Неисправен прибор измерения температуры поз. ТІРА-03.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность. [36]
Занижение температуры сырья на входе в реактор Р-5/1.	Занижена подача греющего парового конденсата в подогреватель Т-3.	Увеличить подачу греющего парового конденсата в подогреватель Т-3.
	Неисправен регулятор подачи греющего парового конденсата в подогреватель Т-3.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
	Неисправен прибор измерения температуры поз. ТІРА-03.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
Снижение давления в реакторе Р-5/1	Не исправен прибор измерения давления.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
	Повышение сопротивления слоя катализатора в реакторе Р-5/2 (спекание катализатора).	Остановить установку на перегрузку катализатора.
Завышение температуры сырья на входе в реактор Р-5/2.	Завышена подача греющего парового конденсата в подогреватель Т-6.	Снизить подачу греющего парового конденсата в подогреватель Т-6.
	Неисправен регулятор подачи греющего парового конденсата в подогреватель Т-6.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
	Неисправен прибор измерения температуры поз. ТІРА-05.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.

Продолжение таблицы 9

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Действия персонала и способы устранения неполадок
Занижение температуры сырья на входе в реактор Р-5/2.	Занижена подача греющего парового конденсата в подогреватель Т-6.	Увеличить подачу греющего парового конденсата в подогреватель Т-6.
	Неисправен регулятор подачи греющего парового конденсата в подогреватель Т-6.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
	Неисправен прибор измерения температуры поз. TIRA-05.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
Завышение давления в реакторе Р-5/2.	Переполнен сборник Е-7.	Увеличить откачку из Е-7 в Кт-9.
	Не исправен прибор измерения давления.	Уменьшить подачу сырья в реактор Р-5/1. Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
Завышение температуры куба колонны Кт-9.	Завышена подача пара в кипятильник Т-13.	Снизить подачу пара в кипятильник Т-13.
	Неисправен прибор измерения температуры поз. TIRA-11.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
Завышено давление верха колонны Кт-9.	Ухудшилась конденсация в конденсаторе Т-10.	Увеличить конденсацию увеличив подачу охлажденной воды в конденсатор.
	Залит сборник углеводородного конденсата Е-11.	Снизить подачу пара в кипятильник Т-13. Увеличить откачку углеводородного конденсата на склад.
Неконтролируемый рост давления в колонне Кт-9.	Гидравлически заполнен контур конденсации (залиты сборник Е-11 и конденсатор Т-10).	Аварийное прекращение подачи пара в кипятильник Т-13. Увеличение откачки углеводородного конденсата на склад. [37]
	Неисправен прибор измерения давления.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
Завышена температура кубового продукта, откачиваемого на склад.	Неисправен прибор измерения температуры поз. TIRA-22.	Временно перейти на ручное регулирование, устранить неисправность.
	Занижена подача охлажденного конденсата в рекуператор Т-15.	Увеличить подачу охлажденного конденсата в рекуператор Т-15.

3.4 Возможные инциденты и аварийные ситуации, способы их ликвидации

Таблица 10 – Возможные инциденты и аварийные ситуации, способы их ликвидации

Возможные инциденты, аварийные ситуации	Предельно допустимые значения параметров, превышение (снижение) которых может привести к аварии	Причины возникновения инцидентов, аварийных ситуаций	Действия персонала по предупреждению и устранению инцидентов и аварийных ситуаций
Прекращение подачи электроэнергии.	Остановка двигателей насосов.	Авария на подстанции, короткое замыкание и т.д.	<ul style="list-style-type: none"> - прекратить подачу пара в кипятильник Т-13. - прекратить прием сырья на установку. - прекратить вывод кубового продукта колонны Кт-9 на склад. - прекратить прием подогретого парового конденсата из заводской сети в сборник Е-16.
Прекращение подачи оборотной воды на установку.	Рост давления в колонне Кт-9.	Авария в насосной электроподстанции или на коллекторе оборотного водоснабжения	<ul style="list-style-type: none"> - прекратить подачу пара в кипятильник Т-13. - прекратить прием сырья на установку. - прекратить подачу сырья в реакторы Р-5/1 и Р-5/2. Остановить насос Н-2. - прекратить подачу греющего парового конденсата в подогреватели Т-3 и Т-6. Остановить насос Н-17. - прекратить подачу питания в колонну Кт-9. Остановить насос Н-8. - прекратить вывод дистиллята и кубового продукта колонны Кт-9 на склад. Остановить насос Н-12. - прекратить прием подогретого парового конденсата из заводской сети в сборник Е-16.

Продолжение таблицы 10

Возможные инциденты, аварийные ситуации	Предельно допустимые значения параметров, превышение (снижение) которых может привести к аварии	Причины возникновения инцидентов, аварийных ситуаций	Действия персонала по предупреждению и устранению инцидентов и аварийных ситуаций
Прекращение подачи пара на установку.	Падение температуры куба колонны Кт-9.	Авария на ТЭЦ	<ul style="list-style-type: none"> - прекратить прием сырья на установку. - прекратить подачу сырья в реакторы Р-5/1 и Р-5/2. Остановить насос Н-2. - прекратить подачу греющего парового конденсата в подогреватели Т-3 и Т-6. Остановить насос Н-17. - прекратить подачу питания в колонну Кт-9. Остановить насос Н-8. - прекратить вывод дистиллята и кубового продукта колонны Кт-9 на склад. Остановить насос Н-12. - прекратить прием подогретого парового конденсата из заводской сети в сборник Е-16.
Прекращение подачи сырья на установку.		Аварийные ситуации связанные с цехами подачи сырья.	<ul style="list-style-type: none"> - прекратить подачу пара в кипятильник Т-13. - прекратить подачу сырья в реакторы Р-5/1 и Р-5/2. Остановить насос Н-2. - прекратить подачу греющего парового конденсата в подогреватели Т-3 и Т-6. Остановить насос Н-17. - прекратить подачу питания в колонну Кт-9. Остановить насос Н-8. - прекратить вывод дистиллята и кубового продукта колонны Кт-9 на склад. Остановить насос Н-12. - прекратить прием подогретого парового конденсата из заводской сети в сборник Е-16.

Продолжение таблицы 10

Возможные инциденты, аварийные ситуации	Предельно допустимые значения параметров, превышение (снижение) которых может привести к аварии	Причины возникновения инцидентов, аварийных ситуаций	Действия персонала по предупреждению и устранению инцидентов и аварийных ситуаций
<p>Разгерметизация трубопроводов и аппаратуры, розлив ЛВЖ и жидких углеводородов, загазованность.</p>	<p>Превышение ПДК вредных веществ в воздухе рабочих зон производственных помещений.</p>	<p>Завышение давления в аппаратуре, разгерметизация торцевых и сальниковых уплотнений насосов, арматуры, фланцевых соединений в результате: - механического износа; - гидроударов; - коррозии; - нарушений норм технологического режима и правил эксплуатации и ремонта оборудования.</p>	<p>- прекратить прием сырья на установку. - прекратить подачу греющего парового конденсата в подогреватели Т-3 и Т-6. Остановить насос Н-17. - прекратить подачу сырья в реакторы Р-5/1 и Р-5/2. Остановить насос Н-2. - прекратить подачу пара в кипятильник Т-13. - прекратить подачу питания в колонну Кт-9. Остановить насос Н-8. - прекратить вывод дистиллята и кубового продукта колонны Кт-9 на склад. Остановить насос Н-12. - прекратить прием подогретого парового конденсата из заводской сети в сборник Е-16.</p>

3.5 Выводы по разделу

В разделе Технологическая часть подобрано необходимое промышленное оборудование для проведения процесса, разработана технологическая схема установки олигомеризации непредельных соединений и выделения растворителя и составлено описание к технологической схеме.

Предлагаемая схема состоит из следующих блоков:

- Блок олигомеризации непредельных соединений;
- Блок выделения растворителя;
- Вспомогательный конденсатный контур.

Разработан перечень сигнализаций и блокировок, необходимый для безопасной и безаварийной работы установки, определены возможные неполадки при работе и способы их устранения, а также возможные инциденты и аварийные ситуации и способы их ликвидации.

4 Финансовый менеджмент

На производстве синтетического каучука ООО «Тольяттикаучук» налажен выпуск абсорбента, представляющего собой сложную многокомпонентную систему. Различные кубовые остатки стадий ректификации, отработанные абсорбенты, высококипящие побочные продукты производств изопрена, полиизопренового и бутилового каучуков, высокооктановой метанольной добавки, не находя должного применения, поступают в общую емкость и в последующем реализуются в качестве абсорбента. Поскольку, в промышленных масштабах зачастую невозможно качественно разделить компоненты смеси, в абсорбентах и кубовых остатках содержатся значительные количества непрореагировавших реагентов или растворителя.

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

«Для оценки потенциальных потребителей результатов исследования необходимо проанализировать целевой рынок и сегментировать его по наиболее существенным признакам» [38]. Результатом исследования в данной работе является технология олигомеризации непредельных соединений и очистка растворителя.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

При проектировании и введении собственного производства необходимо систематически анализировать конкурирующие разработки, чтобы избежать потерю занимаемой ниши рынка. Проведение периодического анализа конкурентных технических решений с точки зрения ресурсоэффективности, позволит оценить эффективность научной разработки в сравнении с конкурирующими предприятиями. Среди производителей синтетического каучука, значительный вклад в выпуск

основной продукции вносят ООО «Тольяттикаучук» и ПАО «Нижнекамскнефтехим», входящие в группу компаний «ТАИФ». «На эти две компании приходится 100 % всего выпуска каучуковых мономеров в стране» [39].

В таблице 11 представлена оценочная карта, которая включает в себя конкурентные технические разработки по квалифицированному использованию отработанных абсорбентов, кубовых остатков и высококипящих побочных продуктов.

Таблица 11 – Оценочная карта сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		I	II	III	K _I	K _{II}	K _{III}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Выход продукта	0,13	5	1	1	0,65	0,13	0,13
2. Качество продукта	0,13	5	1	1	0,65	0,13	0,13
3. Энергоемкость процессов	0,10	1	4	3	0,10	0,40	0,30
4. Безопасность	0,12	4	1	2	0,48	0,12	0,24
5. Автоматизация процессов	0,08	2	5	4	0,16	0,40	0,32
6. Простота эксплуатации	0,04	3	5	4	0,12	0,20	0,16
Экономические критерии оценки эффективности							
7. Цена	0,12	2	5	3	0,24	0,60	0,36
8. Конкурентоспособность продукта	0,10	5	3	3	0,50	0,30	0,30
9. Предполагаемый срок эксплуатации	0,10	5	3	3	0,50	0,30	0,30
10. Финансирование научной разработки	0,08	2	5	3	0,20	0,50	0,30
Итого	1				3,6	3,08	2,54

I – Предлагаемая технология очистки и выделения растворителя;

II – Продажа по низкой стоимости в качестве абсорбентов и печных топлив;

III – Использование в качестве добавки к топливу по примеру ПАО «Нижнекамскнефтехим».

«Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i B_i, \quad (6)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;
 V_i – вес показателя (в долях единицы);
 B_i – балл i -го показателя» [40].

Основываясь на представленной таблице, можно заключить что предлагаемая технология очистки и выделения растворителя имеет преимущества перед существующими способами утилизации отработанных абсорбентов, кубовых остатков и ВПП. Данное преимущество заключается в том, что из отработанных абсорбентов путем химического метода очистки можно выделить растворитель и вернуть в производственный цикл предприятий. Также данный метод является более экологичным, поскольку не предусматривает выделение парниковых газов в атмосферу, как это происходит при использовании абсорбент в качестве печных топлив или добавки к моторным топливам. Использование предлагаемой технологии возможно в течение не ограниченного периода времени, поскольку в данном случае нет зависимости от внешнего рынка, как в случае с применением в качестве печных топлив и абсорбентов (можно продавать до тех пор, пока есть спрос на данный товар) и не предъявляются никакие жесткие требования к качеству, как в случае использования в виде добавки к топливу.

4.1.3 SWOT – анализ

«SWOT-анализ – метод стратегического планирования, заключающийся в выявлении факторов внутренней и внешней среды организации и разделении их на четыре категории:

Strengths – сильные стороны;

Weaknesses – слабые стороны;

Opportunities – возможности;

Threats – угрозы.

Сильные (S) и слабые (W) стороны являются факторами внутренней среды объекта анализа, то есть тем, на что сам объект способен повлиять; возможности (O) и угрозы (T) являются факторами внешней среды, то есть тем, что может повлиять на объект извне и при этом не контролируется объектом» [41].

Таблица 12 – Таблица SWOT-анализа

	Сильные стороны научно- исследовательского проекта	Слабые стороны научно- исследовательского проекта
	<ol style="list-style-type: none">1. Возврат растворителя в технологический цикл предприятия.2. Использование отходов производств в качестве сырья для представленной технологии.3. Использование полученного олигомера в качестве добавки к топливу.	<ol style="list-style-type: none">1. Относительно низкая нагрузка установки по сырью (до 1,1 т/ч).2. Необходимость закупки дополнительного количества сырья (отработанных абсорбентов, кубовых остатков, ВПП) при масштабировании установки.3. Поиск новых потребителей.

Продолжение таблицы 12

		Сильные стороны научно-исследовательского проекта	Слабые стороны научно-исследовательского проекта
Возможности	<ol style="list-style-type: none"> 1.Использование инновационной инфраструктуры ТГУ. 2.Снижение объемов закупа свежего растворителя. 3.Расширение спектра производимой продукции. 	<ol style="list-style-type: none"> 1.Усовершенствование технологии очистки растворителя. 2.Модификация технологии под сырье иного состава. 3.Исследование свойств полученных олигомеров. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Привлечение инфраструктуры ТГУ к масштабированию установки. 2. Поиски реализации побочных продуктов. 3. Запрет на использование олигомеров в качестве добавки к топливу.
Угрозы	<ol style="list-style-type: none"> 1. Несвоевременные поставки сырья при масштабировании установки. 2. Повышение требований к качеству олигомерного продукта при использовании его в качестве добавки к топливу. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость поиска новых поставщиков. 2. Повышение требований к качеству исходного сырья. 3. Отказ потребителей на использование полученной продукции. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Необходимость поиска новых поставщиков. 2. Небольшое количество поставщиков сырья. 3. Длительные простои при отсутствии сырья.

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На данной стадии жизненного цикла научной разработки необходимо провести оценку степени готовности проекта к коммерциализации, поскольку введение на рынок результатов научно-технических разработок является наиболее сложным этапом. Степень готовности проекта к коммерциализации оценивается с помощью таблицы 13.

Таблица 13 – Оценка готовности проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	3
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	4
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
Проведены маркетинговые исследования рынка сбыта	3	3
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	2
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	2
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	2
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	3
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	5
Проработан механизм реализации научного проекта	3	2
ИТОГО БАЛЛОВ	42	44

«При проведении анализа по таблице, приведенной выше, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при

оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (7)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая» [40].

По результатам приведенной оценки можно сделать вывод, что данная разработка имеет среднюю перспективность.

4.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Для коммерциализации научной разработки был выбран метод торговли патентными лицензиями. После патентования результатов

исследования обладатели патента будут передавать третьим лицам права использования результатов научной разработки на лицензионной основе. В качестве третьих лиц могут выступать предприятия, на которых в результате их деятельности образуются отработанные абсорбенты, кубовые остатки и высококипящие побочные продукты, содержащие значительное количество растворителя.

4.2 Инициация проекта

Перед тем как приступить к выполнению проекта, необходимо обозначить начальные цели и результаты, на которые проект будет направлен, а также определить источники финансирования. Кроме того, необходимо определить стороны, которые заинтересованы в данном проекте, его участников, работы и сроки их выполнения.

В таблице 14 представлены заинтересованные стороны проекта.

Таблица 14 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Институт Химии и Энергетики Тольяттинского государственного университета	1) Разработка инновационного проекта, который будет являться показателем научных исследований университета; 2) Публикации в журналах, индексируемых широко известными базами данных в мировом научном сообществе.
Научно-исследовательская группа	Разработка технологии, получение патента, получение финансирования на дальнейшие исследования и совершенствование технологии

В таблице 15 представлены цель и ожидаемые результаты проекта.

Таблица 15 – Цель и результат проекта

Цель проекта:	Разработка технологии очистки отработанных растворителей
Ожидаемые результаты проекта:	1.Получение технологии очистки отработанных растворителей и возврат очищенного растворителя в производственный цикл; 2.Применение полученных олигомеров в качестве добавки к топливу
Критерий приемки результата проекта:	Очищенный растворитель должен содержать не более 5 % непредельных соединений
Требования в результате проекта:	Очистка и возврат растворителя в производственный цикл

В таблице 16 представлены участники проекта и их функции.

Таблица 16 – Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час
Цветкова И.В. ТГУ, доцент каф. ХТиР	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников проекта	230
Итахунов Р.Н. ТГУ, кафедра ХТиР, студент	Исполнитель проекта	Выполнение ВКР	870

В таблице 17 представлены ограничения и допущения проекта.

Таблица 17 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/допущения
Бюджет проекта	-
Источник финансирования на стадии исследования	ТГУ, кафедра ХТиР
Сроки проекта	01.09.2019 – 31.03.2021
Дата утверждения плана управления проектом	Сентябрь 2019
Дата завершения проекта	31.03.2021

4.3 Планирование и управление научно-техническим проектом

4.3.1 Структура работ проекта

«Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание проекта» [40]. На рисунке 36 представлена иерархическая структура работ проекта.

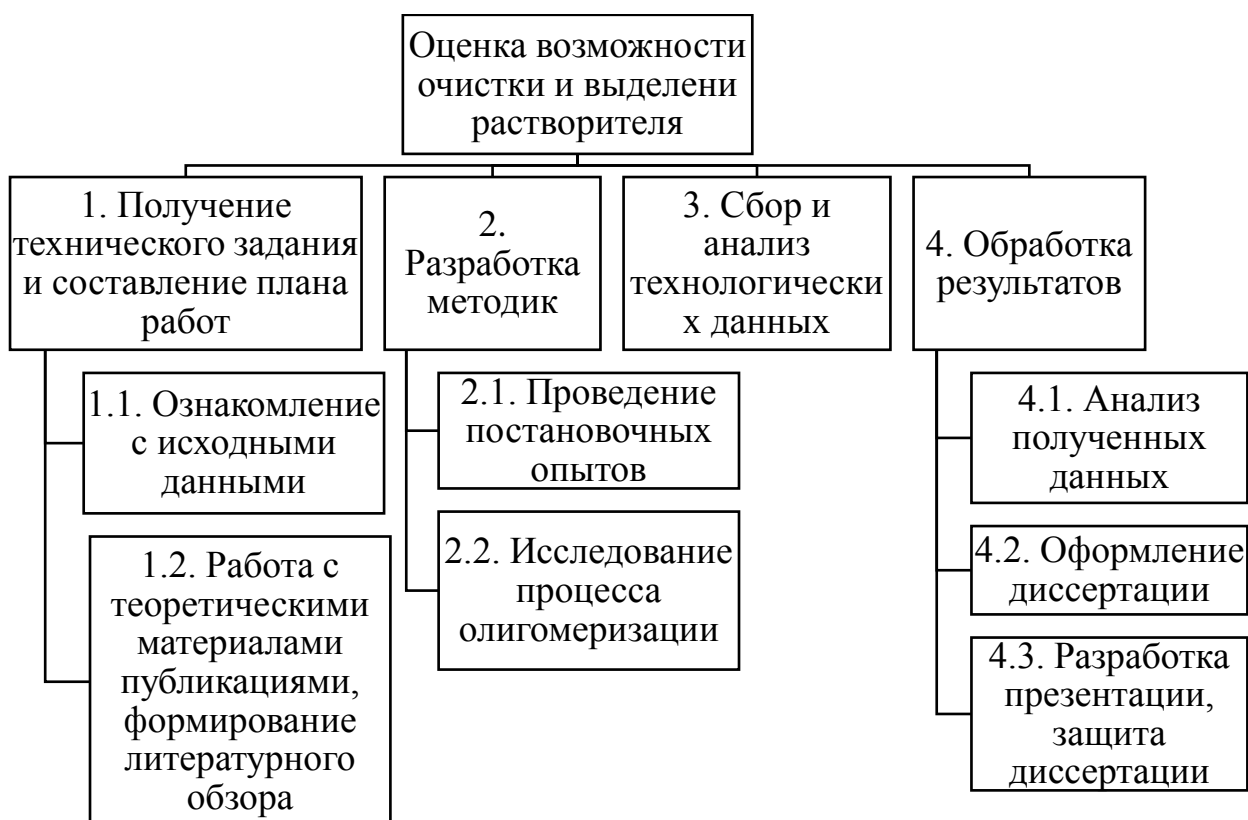


Рисунок 36 – Иерархическая структура работ проекта

4.4 Выводы по разделу

В разделе Финансовый менеджмент проведен предпроектный анализ, включающий в себя анализ потенциальных потребителей результатов исследований, анализ конкурентных технических решений, представленный оценочной картой сравнения с помощью которой сделан вывод о

конкурентоспособности предлагаемого технического решения. Представлены SWOT-анализ, показывающий сильные и слабые стороны проекта, а также его возможности и риски, и оценка готовности проекта к коммерциализации, по которой сделан вывод что разработка имеет среднюю перспективность.

Для коммерциализации результатов научно-технического решения выбран метод торговли патентными лицензиями, по которому предполагается передача права на использование результатов научной разработки третьим лицам на лицензионной основе.

Для инициации проекта обозначены начальные цели и результаты, на которые проект будет направлен, а также определены источники финансирования на стадии исследования.

Заключение

В представленной работе рассмотрена актуальная проблема очистки и выделения возвратных растворителей для промышленного производства. Проведен литературный и патентный поиск по теме исследования. Изучены данные о способах очистки и разделения отдельных фракций углеводородов. Рассмотрена теория олигомеризации, как способа очистки от непредельных углеводородов, описан механизм процесса. Предложены и испытаны разные типы катализаторов для процесса олигомеризации.

Рассмотрен состав многокомпонентных органических абсорбентов и тяжелых остатков производства полиизопрена предприятия ООО «Тольяттикаучук». Выбраны методы очистки и выделения отдельных углеводородных фракций из многокомпонентной органической смеси. В качестве метода выделения непредельных соединений предложена олигомеризация в присутствии катионитных катализаторов и фосфорной кислоты.

Проведены различные серии экспериментов по подбору катализатора, определению его оптимальной загрузки, определению температуры протекания процесса. Исследованы различные ионообменные смолы (КУ-2-23-ФПП, КУ-2-8-ФПП, Амберлист, Tulsion, уголь пропитанный 10 %-ным раствором H_2SO_4) на наличие каталитических свойств в процессе олигомеризации непредельных соединений, содержащихся в кубовом остатке ректификации возвратного растворителя.

Показано что наибольшую активность и селективность проявляют ионообменные смолы КУ-2-23-ФПП и Tulsion. Отмечено, что катализатор КУ-2-23-ФПП помимо каталитических свойств проявляет дополнительно адсорбционные.

Показано, что наибольшее снижение содержания непредельных соединений происходит при добавлении раствора фосфорной кислоты,

играющей роль сокатализатора процесса. Экспериментальным путем подобраны оптимальные условия процесса:

- Загрузка образца – 40 г;
- Загрузка катализатора – 5 % от массы загрузки образца;
- Температура 60-80 °С;
- Длительность процесса – от 120 мин;
- При постоянном перемешивании;
- В присутствии 70 %-го раствора H_3PO_4 в количестве до 5 %;

Разработана технологическая схема процесса, включающая в себя узел олигомеризации, с последующим выделением ароматических фракций и рафината. Последний может использоваться в качестве добавки к топливу. Разработан перечень сигнализаций и блокировок, необходимый для безопасной и безаварийной работы установки, определены возможные неполадки при работе и способы их устранения, а также возможные инциденты и аварийные ситуации и способы их ликвидации.

Проведена оценка готовности проекта к коммерциализации.

Список используемой литературы

1. Гайле А. А. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа [Текст] : учебное пособие для специальностей 240401 - "Химическая технология органических веществ", 240403 - "Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов" и для подготовки магистров по направлению 240100.68 - "Химическая технология" / А. А. Гайле, В. Е. Сомов. - Санкт-Петербург : Химиздат, 2012. – 374 с.
2. Кирпичников П. А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : [Учеб. пособие для вузов по спец. «Хим. технология синтез. Каучука»] / П. А. Кирпичников В. В. Береснев, Л. М. Попова. - 2-е изд., перераб. - Л. : Химия : Ленингр. отд-ние, 1986. - 223 с.
3. Воробьев Н. И. Технология связанного азота и азотных удобрений : тексты лекций по одноименному курсу для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» очной и заочной форм обучения / Н. И. Воробьев. – Минск : БГТУ, 2011. – 216 с.
4. Эрих В.М. Химия и технология нефти и газа / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. // Изд. 2-е, пер. – Л., «Химия», 1977. – 424 с.
5. Исагулянц В.И. Химия нефти : руководство к лабораторным занятиям: [для нефтяных специальностей вузов] / В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова. - 2-е издание, переработанное и дополненное. - Москва : Химия, 1965. – 506 с.
6. Щербина А. Э. Органическая химия. Основной курс [Текст] : учебник для студентов учреждений высшего образования по химико-технологическим специальностям / А. Э. Щербина, Л. Г. Матусевич ; под ред.

А. Э. Щербины. - Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2013. - 807 с. : ил., табл.

7. Могилевич М. М. Жидкие углеводородные каучуки [Текст] / М. М. Могилевич, Б. С. Туров, Ю. Л. Морозов, Б. Ф. Уставщиков. - Москва : Химия, 1983. - 200 с.

8. Потехин В. М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата : Учебник. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Издательство «Лань», 2017. – 568 с. : ил.

9. Skupinska, Jadwiga. (1991). Oligomerization of α -olefins to higher oligomers. *Chemical Reviews*, 91(4), 613–648.

10. Yoon J.W., Chang J.-S., Lee H.-D., Kim T.-J., Jhung S.H. Trimerization of isobutene over a zeolite beta catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 245. – № 1. – P. 253–256.

11. 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.

12. Whitmore F.C. Mechanism of the polymerization of olefins by acid catalysis. // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1934. – V. 26. – № 1. – P. 94–95.

13. Ipatieff V.N. Pines H. Conject polymerization – the influence of temperature, concentration and quantity of sulfuric acid on polymerization of olefins // *Journal of Organic Chemistry*. – 1936. – V. 1. – №5. – P. 464–489.

14. Ipatieff V. N. (1935). Catalytic Polymerization of Gaseous Olefins by Liquid Phosphoric Acid I. Propylene. *Industrial & Engineering Chemistry*, 27(9), 1067–1069.

15. O'Connor C.T., M. Kojima (1990). Alkene oligomerization. 6(3), 329–349.

16. Григорьева Н. Г., Талипова Р. Р., Коржова Л. Ф., Бубеннов С. В., Кутепов Б. И., Джемилев У. М. Олигомеризация стирола на цеолитах

различных структурных типов // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, №2. – с. 141-145.

17. Касьянова Л. З., Сафаргалиев И. И., Каримов О. Х. Олигомеризация фракции C_4 на цеолитсодержащих катализаторах // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23, №1. – с. 59-62.

18. Granollers M., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fite C., Bringue R., Cunill F. Isoamylene Trimerization in Liquid-Phase over Ion Exchange Resins and Zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, Vol. 49, pp. 3561-357. DOI: 10.1021/ie901382p.

19. Corma A., Martinez C., Doskocil E. Designing MFI-Based Catalysts with Improved Catalyst Life for C_3 and C_5 Oligomerization to High-Quality Liquid Fuels. *Journal of Catalysis*, 2013, Vol. 300, pp. 183-196. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.029.

20. Шураев М. В., Нестерова Т. Н., Головин Е. В. Олигомеризация изобутилена. Идентификация компонентов реакционной массы // V Всероссийская конференция «Современные наукоемкие инновационные технологии». – 2013. – с. 541-545.

21. Шураев М. В., Таразанов С. В., Крымкин Н. Ю., Нестерова Т. Н. Диизобутилены. Конкурентные превращения в процессах олигомеризации изобутилена и алкилирования ароматических субстратов на сульфокатионитах // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15, №6(2). – с. 546-549.

22. Ахмедьянов М. С., Ахмедьянова Р. А., Лиакумович А. Г., Гнездилов О. И. Многократное использование сульфокатионита Lewatit K-2425 в процессе очистки фракции октена-1 от винилиденовых олефинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, №20. – с. 123-125.

23. Пат. 350361 СССР, МПК С 08 F 6/06. Способ очистки возвратного растворителя в производстве диеновых полимеров / И. В. Гармонов, Д. П. Ферингер, М. С. Перфильева, А. С. Эстрин, Б. С.

Короткевич, А. Ф. Зиновьев, Е. Я. Мандельштам, В. Н. Златкин; № 1482930; заявл. 29.10.1970; опубл. 25.07.1976, Бюл. № 27.

24. Пат. 1691365 СССР, МПК С 08 С 2/06, С 08 F 136/06. Способ очистки возвратного толуола / В. А. Янчук, Р. Н. Волков, В. Л. Золотарев, Т. М. Бесперстова, Г. С. Брюхно, И. П. Гольберг; № 4718933; заявл. 11.07.1989; опубл. 15.11.1991, Бюл. № 42.

25. Пат. 2157799 Российская Федерация, МПК С 07 С 7/06, С 07 С 15/02. Способ очистки бензола и толуола от примесей неароматических углеводородов / В. Е. Сомов, А. А. Гайле, Г. Д. Залищевский, О. М. Варшавский, А. А. Зуйков, Л. В. Семенов, А. В. Костенко; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Производственное объединение «Киришинефтеоргсинтез». – № 99105997/04; заявл. 22.03.1999; опубл. 20.10.2000.

26. Пат. 544646 СССР, МПК С 07 С 7/13, С 07 С 15/02. Способ очистки ароматических углеводородов от непредельных и сернистых соединений / З. А. Литяева, Р. В. Алексеева, Л. К. Харитоновна; № 2026704; заявл. 24.05.1974; опубл. 30.01.1977.

27. ГОСТ 26378.4-2015. Нефтепродукты отработанные. Метод определения температуры вспышки в открытом тигле – М.: Стандартинформ, 2019 г.

28. ГОСТ 2070-82. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов (с изменениями N 1, 2) – М.: Стандартинформ, 2006.

29. Одабашян Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза : [Учеб. пособие для хим.-технол. вузов]. Под ред. Н. Н. Лебедева // Г. В. Одабашян, В. Ф. Швец. - М. : Химия, 1992. – 239 с.

30. Цветкова И.В., Итахунов Р.Н. Исследование состава кубового продукта двухстадийной ректификации стабилизированного олигомеризата // «Студенческие Дни науки в ТГУ» : научно-практическая конференция

(Тольятти, 13 апреля – 29 мая 2020 года) : сборник студенческих работ / отв. за вып. С.Х. Петерайтис. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2021. С. 260-262.

31. Цветкова И.В., Байбакова К.Ф., Итахунов Р.Н. Модификация высокомолекулярных остатков методом прямой жидкофазной гидрогенизации с целью получения вторичных нефтепродуктов // Энергоэффективность и энергобезопасность производственных процессов (ЭЭПП-2019) : V Всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов, аспирантов (Тольятти, 12-13 ноября 2019 года) : сборник трудов / Тольятти: Изд-во ТГУ, 2019. С. 369-372.

32. Цветкова И.В., Байбакова К.Ф., Итахунов Р.Н. Жидкофазная гидрогенизация высокомолекулярных нефтяных остатков // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XXXII Международной научно-технической конференции «Реактив-2019». – Уфа: Изд-во «Информреклама», 2019. С. 87-88.

33. Итахунов Р.Н. Способ квалифицированной очистки кубовых остатков производства полиизопрена // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», секция «Химия». – М. : Издательство «Перо», 2021. С. 1056.

34. Кирпичников, П. А. Химия и технология мономеров промышленности синтетического каучука [Текст] : Учеб. пособие / П. А. Кирпичников, А. Г. Лиакумович, Л. М. Попова, Д. Г. Победимский ; М-во высш. и сред. спец. образ. РСФСР. Казан. хим.-технол. ин-т им. С. М. Кирова. - Казань : 1976. - 142 с.

35. Кобринец. В. П. Автоматика, автоматизация и автоматизированные системы управления технологическими процессами : [Учеб. – метод. пособие] / В. П. Кобринец, В. Д. Лебедев, В. Я. Максимов. – Минск, БГТУ, 2007. – 83 с.

36. Скобло А. И. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / А. И. Скобло, И. А. Трегубова, Ю. К. Молоканов. – М. : Химия, 1982 – 584 с.

37. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» [Текст] : утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 марта 2014 г. № 116. - Санкт-Петербург : ДЕАН, 2018. - 311 с.

38. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

39. Предприятия, выпускающие синтетический каучук в России: // STS Group Chemical. URL: <https://stschemical.ru/news/predpriyatiya-vypuskayushhie-sinteticheskij-kauchuk-v-rossii/> (Дата обращения: 23.04.2021).

40. Гаврикова Н. А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

41. Арутюнова Д. В. Стратегический менеджмент: Учебное пособие. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2010. – 122 с.

Приложение А

Технологическая схема установки олигомеризации непредельных соединений и выделения растворителя

Рисунок А.1 – Технологическая схема установки олигомеризации непредельных соединений и выделения растворителя

