

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Совершенствование технологической схемы получения
добавки высокооктановой метанольной на ООО «Тольяттикаучук»

Обучающийся

Е.Е. Бакланова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., П.П. Капустин

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

Тольятти 2024

Abstract

The title of the graduation work is «Improving the technological scheme for producing high-octane methanol additive at LLC "Togliattikauchuk"».

The senior paper consists of an introduction, three parts, a conclusion, tables, list of references including foreign sources and the graphic part. The key issue of the thesis is to improve the block esterification and stabilization of the unstabilized oligomerizate. The goal of the work is to increase the efficiency of the reactor unit for the esterification of unstabilized oligomerizate to increase the productivity of the installation and increase the degree of isobutylene conversion.

The thesis can be divided into the following logically interrelated parts: a literature review on the topic of oligomerization of light olefins; study of the existing technological scheme; substantiation of the problem of low yield of MTBE; thermal calculation of the reactor unit; technological and design solutions.

At the end of the study, we propose a way to improve the existing scheme, propose to introduce a thermal apparatus, and justify the effectiveness of the proposed scheme, which increases the degree of conversion of isobutylene and the yield of the target product - MTBE.

To summarize, we would like to emphasize that in this work the main aspects of the process of oligomerization of light alkenes were analyzed with the aim of synthesizing a high-octane methanol additive for fuel compositions, the technological scheme was studied, calculations of material and heat flows of the esterification unit of unstabilized oligomerizate were made, thermal calculations of the P2 reactor were carried out, in which the processes of heating the initial mixture and esterification of isobutylene are combined. It is proposed to perform preheating, and therefore the heat exchanger is designed. The main dimensions of the introduced heat exchanger have been determined.

Аннотация

Тема бакалаврской работы: «Совершенствование технологической схемы производства добавки высокооктановой метанольной на ООО «Тольяттикаучук»».

Работа состоит из введения, трех глав, заключения, таблиц, списка литературы, включая зарубежные источники, и графической части. Ключевым вопросом дипломной работы является улучшение блока этерификации и стабилизации нестабилизированного олигомеризата.

Цель работы – повышение эффективности реакторной установки этерификации нестабилизированного олигомеризата для повышения производительности установки.

Работу можно разделить на следующие логически взаимосвязанные части: обзор литературы по теме этерификации третичных олефинов; исследование существующей технологической схемы; обоснование проблемы низкого выхода МТБЭ; тепловой расчет реакторной установки; технологические и дизайнерские решения.

В конце исследования предложен путь усовершенствования существующей схемы путем внедрения теплообменного аппарата и обоснована эффективность предложенной схемы, позволяющей повысить степень превращения изобутилена и выход целевого продукта - МТБЭ.

Подводя итог, хотелось бы подчеркнуть, что в данной работе были проанализированы основные аспекты процесса олигомеризации легких алкенов с целью синтеза высокооктановой добавки метанольной, изучена технологическая схема, рассчитаны материальные и тепловые потоки установки этерификации нестабилизированного олигомеризата, проведены тепловые расчеты реактора Р2, в котором совмещаются процессы нагрева исходной смеси и этерификации изобутилена. Предлагается выполнить предварительный подогрев, для чего спроектирован теплообменник. Определены основные размеры внедряемого теплообменника.

Содержание

Содержание	4
Введение	6
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Патентный поиск и литературный обзор по способам получения добавки высокооктановой метанольной	7
1.2 Общая характеристика процессов олигомеризации легких алкенов.....	10
1.3 Химизм процесса.....	16
1.4 Катализаторы процесса	18
1.5 Кинетические и термодинамические основы процесса олигомеризации .	23
1.6 Этерификация третичных олефинов в продуктах олигомеризации	28
2 Технологическая часть.....	30
2.1 Принципиальная технологическая схема.....	30
2.2 Описание технологической схемы процесса	31
2.2.1 Испарение бутиленовой фракции.....	31
2.2.2 Перегрев испаренной БФ-шихты в печи № 3/4	32
2.2.3 Синтез олигомеризата (контактирование)	32
2.2.4 Охлаждение контактного газа и утилизация тепла отводимых газов	33
2.2.5 Высокотемпературная активация (реактивация) катализатора	33
2.2.6 Регенерация катализатора в реакторе Р-3	34
2.2.7 Активация свежезагруженного катализатора	36
2.2.8 Конденсация контактного газа	36
2.2.9 Стабилизация нестабилизированного олигомеризата.....	38
2.2.10 Ректификация стабилизированного олигомеризата и получение готового продукта	39
2.2.11 Получение и откачка бензина	41
3 Расчетная часть.....	42
3.1 Расчет материальных потоков узла этерификации и стабилизации.....	42

3.1.1	Схема материальных потоков	42
3.1.2	Исходные данные для расчета	43
3.1.3	Расчет материальных потоков	43
3.1.4	Результаты расчета материальных потоков	46
3.1.5	Расчет материальных потоков (февраль)	47
3.1.6	Результаты расчета материальных потоков (февраль)	48
3.2	Расчет тепловых потоков реактора	49
3.2.1	Схема тепловых потоков	49
3.2.2	Расчет тепловых потоков	50
3.2.3	Расчет поверхности нагрева исходной смеси	51
3.3	Технологический расчет теплообменника	54
3.4	Расчет материальных потоков при максимальной степени превращения изобутилена	56
3.4.1	Исходные данные	56
3.4.2	Расчет материальных потоков	56
3.4.3	Результаты расчета материальных потоков	57
3.5	Расчет разогрева реакционной массы за счет теплоты реакции	58
3.6	Расчет материальных потоков при степени превращения изобутилена 70%	60
3.6.1	Результаты расчета материальных потоков при степени превращения изобутилена 70%	61
	Заключение	62
	Список используемой литературы и используемых источников	63
	Приложение А	66

Введение

Основными тенденциями в производстве автомобильных бензинов является повышение октановых чисел, снижение содержания тетраэтилсвинца, ограничение содержания ароматических углеводородов. Актуальность модернизации процесса синтеза высокооктановой метанольной добавки заключается в требованиях к качеству и экологической безопасности топлива. Она позволяет улучшить октановое число бензина, снизить содержание вредных выбросов и повысить энергетическую эффективность. ДВМ не может применяться как самостоятельное автомобильное топливо из-за значительного содержания олефинов – 1,8-2,4 раза больше допустимого. ДВМ представляет собой продукты этерификации олефинов, содержащихся в стабилизированном бензиновом конденсате, метанолом.

Целью работы является повышение эффективности работы реакторного блока этерификации нестабилизированного олигомеризата.

Задачи представленной работы:

- изучить научные основы процессов олигомеризации и этерификации бутиленовой фракции;
- изучить технологическую схему и режимы работы установки получения высокооктановой добавки ДВМ на ООО «Тольяттикаучук»;
- разработать схему и произвести расчет материальных потоков стадии этерификации и стабилизации полученного олигомеризата;
- провести тепловой расчет реактора Р2 этерификации нестабилизированного олигомеризата метанолом;
- определить объем «неработающего» катализатора;
- разработать схему повышающую эффективность работы всего объема загруженного катализатора, провести технологический расчет.

1 Литературный обзор

1.1 Патентный поиск и литературный обзор по способам получения добавки высокооктановой метанольной

Был проведен патентный поиск с целью выявления существующего уровня технологий в области получения добавки высокооктановой метанольной в производстве. Результаты патентного поиска представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты патентного поиска

Страна выдачи, номер патента	Предмет поиска (объект исследования)	Заявитель (патентообладатель)	Описание. Сущность изобретения.
1	2	3	4
RU 2 234 487 C2 C07C 2/16 (2006.01) C07B 61/00(2006.01) C07C 2/08(2006.01) C07C 2/26(2006.01) C07C 11/02(2006.01)	Олигомеризация олефинов	Филлипс петролеум компани (US)	«Способ олигомеризации тяжелых олефинов, включающий стадии: (а) подачу потока тяжелых углеводородов, включающего, по меньшей мере, один тяжелый олефин, имеющий от 5 до 6 атомов углерода на молекулу, в реакционную зону, содержащую катализатор для олигомеризации и имеющую реакционные условия для олигомеризации тяжелых олефинов; (b) подачу потока легких олефинов, включающего, по меньшей мере, один легкий олефин, имеющий менее 5 атомов углерода на молекулу, со скоростью подачи в указанную реакционную зону вместе с потоком тяжелых углеводородов; (с) выведение из указанной реакционной зоны выходящего из реактора потока, включающего олигомеры, имеющие, по меньшей мере, 9 атомов углерода на молекулу» [10].

Продолжение таблицы 1

Страна выдачи, номер патента	Предмет поиска (объект исследования)	Заявитель (патентообладатель)	Описание. Сущность изобретения.
1	2	3	4
RU 2 510 404 C2	Олигомеризация альфа-олефинов с применением каталитических систем металлоцен-тск и применение полшученных полиальфаолефинов для получения смазывающих смесей	Шеврон Филлипс Кемикал Компани лп (US)	«Способ олигомеризации, включающий: а) осуществление контакта C4-C20альфа-олефинового мономера с каталитической системой, содержащей: 1) металлоцен, 2) первый активатор, содержащий твердый оксид, химически обработанный электроноакцепторным анионом; и 3) второй активатор, содержащий алюминийорганическое соединение формулы Al(X10)n(X11)3-n, где X10независимо представляет собой C1-C20гидрокарбил, X11независимо представляет собой галогенид, гидрид или C1-C20гидрокарбоксид, а n представляет собой число от 1 до 3; и б) образование олигомерного продукта в условиях олигомеризации» [14].
RU 2008 125 139 B01J 31/24	Каталитическая олигомеризация олефиновых мономеров	Шелл Интернешнел Рисерч Маатсхаппий Б.В.	«Настоящее изобретение относится к катализатору тримеризации олефиновых мономеров. Описана каталитическая композиция для тримеризации олефиновых мономеров, содержащая а) источник хрома, молибдена или вольфрама; б) лиганд общей формулы (I), в которой X означает бивалентную органическую мостиковую группу, выбранную из замещенных или незамещенных алкиленовых групп, причем в случае замещенных групп заместители представляют собой углеводородные группы; R1и R3представляют собой циклоароматические группы, которые не содержат полярных заместителей ни в одном из орто-положений; R2и R4независимо выбирают из необязательно замещенных циклоароматических групп, причем каждый из R2и R4имеет полярный заместитель, по меньшей мере, в одном орто-положений; и с) сокатализатор. Также описан способ тримеризации олефиновых мономеров, включающий взаимодействие, по меньшей мере, одного олефинового мономера в условиях реакции тримеризации с указанной выше каталитической композицией. Технический результат - селективное получение 1-гексена из этилена при снижении уровня образования побочных продуктов, особенно C10.» [12].

Продолжение таблицы 1

Страна выдачи, номер патента	Предмет поиска (объект исследования)	Заявитель (патентообладатель)	Описание. Сущность изобретения.
1	2	3	4
RU 2 194 031 C2	Селективная олигомеризация олефинов	АРКО КЕМИКАЛ ТЕКНОЛОДЖИ, Л.П. (US)	«Способ олигомеризации изобутилена, включающий олигомеризацию изобутилена в присутствии катализатора и разбавителя, отличающийся тем, что в качестве разбавителя используют изоалкановый разбавитель, содержащий, в основном, изооктан в количестве, достаточном для повышения селективности олигомеризации по димеру и для поглощения тепла экзотермической реакции, причем по меньшей мере часть изооктана получают путем гидрирования димера изобутилена и олигомеризацию проводят в присутствии третичного бутанола в качестве повышающего селективность модификатора»[14].
RU 2 135 547 C1	Способ олигомеризации низших олефинов	Фалькевич Генрих Семенович	«Способ каталитической олигомеризации олефинсодержащих углеводородных фракций C3и C4или C4в бензиновые углеводороды, в котором осуществляют контакт сырья с катализатором олигомеризации, содержащим цеолит группы пентасилов, в условиях олигомеризации с образованием потока, обогащенного углеводородами C5+, который с целью выделения потока, содержащего углеводороды C3+, и потока легких углеводородов охлаждают, пропускают через сепаратор и фракционируют жидкую фазу из сепаратора, и поток, содержащий углеводороды C3+, фракционируют с получением бензина C5+, фракции углеводородов C3и фракции углеводородов C4, отличающийся тем, что поток легких углеводородов содержит компоненты C1- C4и часть этого потока и часть фракции углеводородов C4направляют на смешение с олефинсодержащим сырьем»[10].

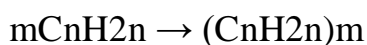
Проведенный патентный поиск показал, что существует значительный объем патентов, связанных с получением добавки высокооктановой метанольной. Технология производства добавки высокооктановой

метанольной играет важную роль в производстве топливных присадок и модернизации топливных композиций.

1.2 Общая характеристика процессов олигомеризации легких алкенов

«Процесс олигомеризации олефинов представляет собой ограниченную полимеризацию, в ходе которой из исходных низкомолекулярных алкенов формируются жидкие продукты с непредельного характера. Молекулы этих продуктов включают в себя от 2 до нескольких десятков структурных единиц исходного мономера, что соответствует диапазону от 4 до 20 атомов углерода. Полученные олефины могут обладать как линейной, так и разветвленной структурой, а двойная связь может располагаться как в α -положении, так и внутри углеродной цепи» [7].

Процесс олигомеризации проходит по следующей схеме:

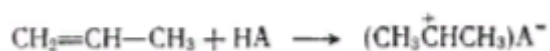


«Появление фосфорно-кислотного катализатора стало ключевым фактором, позволившим реализовать первый промышленный процесс каталитического крекинга, направленный на полимеризацию ненасыщенных газообразных углеводородов. Олигомеризация олефинов протекает при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 500 °С. Экзотермический характер реакции приводит к выделению значительного количества тепла – порядка 70 кДж на 1 моль алкена, участвующего в процессе. Примечательно, что в газовой среде теплообразование оказывается более интенсивным, чем в жидкой, что обуславливает необходимость эффективного контроля и отвода избыточного тепла реакции. Несмотря на это, в большинстве случаев значение теплоты присоединения мономерных звеньев остается постоянным как в газовой, так и в жидкой среде. В процессе олигомеризации формируются олефины с линейной или разветвленной структурой, содержащие двойную связь в α -положении или внутри

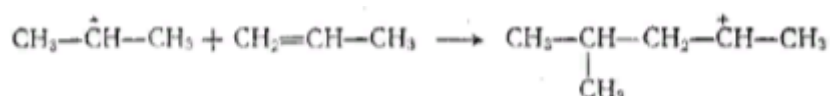
углеродного скелета» [5].

«Углеводороды фракций С6–С22, получаемые в результате олигомеризации легких алкенов, представляют особую ценность, поскольку они используются в качестве компонентов моторных топлив. При разработке технологического процесса особое внимание уделяется повышению выхода разветвленных димеров бутена, которые после гидрирования образуют разветвленные структуры октанов. Это включает производство изооктана (2,2,4-триметилпентана), характеризующегося исследовательским октановым числом (ИОЧ) и моторным октановым числом (МОЧ), равными 100» [6]. Процесс протекает по карбокатионному механизму и проходит через следующие стадии:

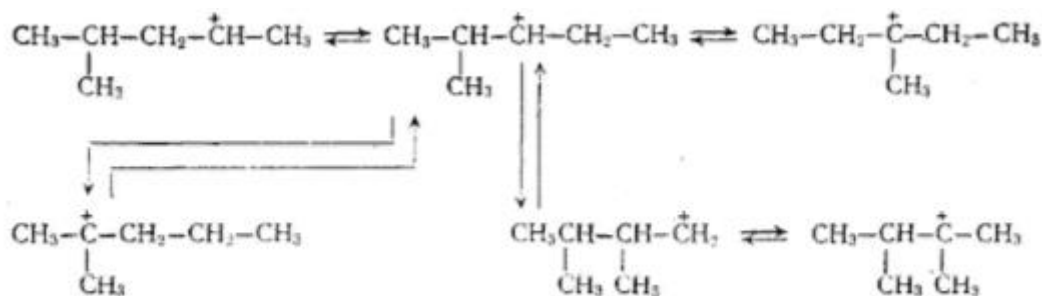
- протонирование алкена на катализаторе;



- присоединение образовавшегося иона к молекуле алкена с образованием гексильного иона;



- изомеризация ионов - превращение вторичных карбокатионов в более устойчивые третичные;



- передача протона от карбокатиона катализатору или исходному алкену.

Процесс олигомеризации углеводородов С4 с одной двойной связью при взаимодействии с кислотным катализатором приводит к образованию следующих компонентов:

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

- 2,3,4-триметилпентен;
- 3,4,4-триметилпентен;
- 2,2-диметилгексен;
- 3,4-диметилгексен.

«В настоящее время установлено, что процесс олигомеризации алкенов С3-С4 в жидкой среде при использовании кислотных катализаторов осуществляется через ионный механизм с формированием карбокатионов. Олигомеризация может происходить в присутствии галогеноводородных и кислородсодержащих кислот, катализаторов типа $AlCl_3-HCl$ по методу Фриделя-Крафтса, а также с использованием разнообразных гетерогенных катализаторов, содержащих кислотные группы на поверхности. Важно отметить, что реакционная способность низкомолекулярных олефинов в кислотно-каталитических реакциях возрастает в следующем порядке: этилен < пропилен < бутилены < изобутилен. Это объясняется более высокой термодинамической стабильностью третичных алкилкатионов, обладающих эффектом $\zeta\pi$ -сопряжения, по сравнению с вторичными и первичными» [1].

Рассмотрим механизм ступенчатой олигомеризации олефинов на примере изобутилена. Протон катализатора присоединяется к молекуле олефина и образуется трет-бутильный карбокатион, который присоединяется к другой молекуле олефина:



Рисунок 1 – Механизм образования карбокатиона

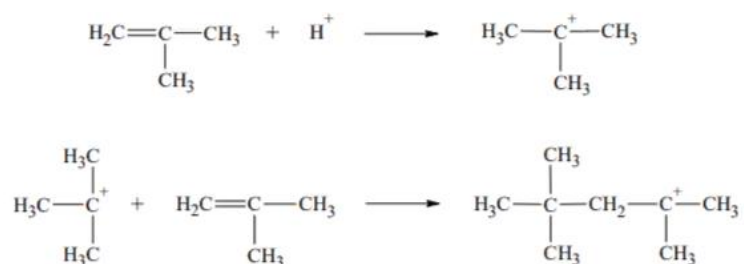


Рисунок 2 – Карбокатионный механизм олигомеризации изобутилена

«Ключевым промежуточным продуктом в процессах олигомеризации бутиленовой фракции и этерефикации третичных олефинов является третичный октильный карбокатион. Этот высокорекционноспособный ион обладает возможностью либо присоединиться к другой молекуле изобутилена (рост цепи), либо подвергнуться стабилизации путем отщепления протона от соседнего атома углерода. Скорость стабилизации третичного октильного карбокатиона зависит от типа атома углерода, от которого отщепляется протон. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что отщепление протона от первичного атома углерода происходит примерно в четыре раза быстрее, чем от вторичного атома углерода. Эта разница в реакционной способности обусловлена большей стабильностью третичных карбокатионов по сравнению со вторичными карбокатионами» [3]. Этим определяется соотношение изооктен (I и II) в продуктах реакции:

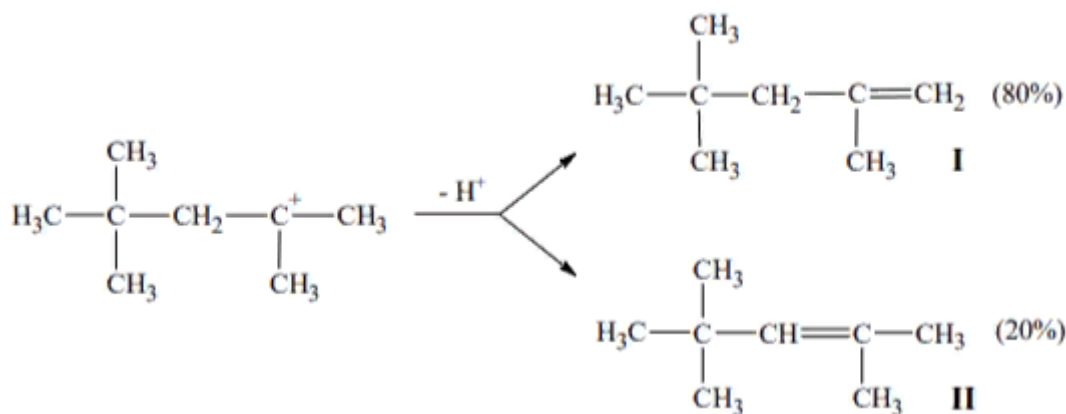


Рисунок 3 – Схема отщепления протона от карбокатиона

«Степень олигомеризации определяется отношением констант скоростей реакций роста и обрыва цепи. Последняя реакция, приводящая к образованию олигомера, включает в себя возврат протона к катализатору или его передачу молекуле олефина. При использовании серной или фосфорной

кислот в качестве катализаторов олигомеризации олефинов происходит образование сложных алкиловых эфиров соответствующей кислоты» [2].

Стабильность этого эфира является определяющим фактором для минимальной температуры, при которой реакция становится возможной. Важно отметить, что стабильность эфира снижается с увеличением молекулярной массы олефина.

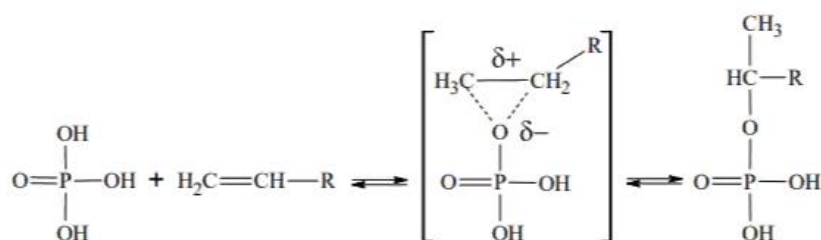


Рисунок 4 – Образование эфира фосфорной кислоты, как промежуточного соединения в олигомеризации олефинов

Механизм олигомеризации бутенов, основанный на сложных эфирах, объясняет образование высокомолекулярных разветвленных соединений, таких как триметилпентены. Начальными продуктами олигомеризации на данных катализаторах являются три- и тетразамещенные алкены, которые, особенно в случае тетразамещенных, подвергаются дальнейшему крекингу в последующих реакциях. Легкие олефины, образующиеся в ходе процесса, вновь вступают в олигомеризацию, приводя к образованию более тяжелых продуктов.

«Для описания механизма гетерогенно-каталитической олигомеризации алкенов часто используются схемы, аналогичные тем, которые применяются для общих кислотно-каталитических процессов в растворах. В таких случаях карбокатионы не находятся в свободном состоянии, а адсорбированы на поверхности катализаторов в виде поверхностных алкоксильных фрагментов или сложных эфиров. Проявление карбокатионных свойств происходит только на переходных стадиях. Инициирование реакции, согласно

предположениям, происходит за счет взаимодействия между кислотными центрами гетерогенного катализатора и π -электронами олефина, что приводит к образованию Н-связанного предшественника. Последующий полный перенос протона приводит к формированию адсорбированных карбокатионов. Процесс обрыва цепи рассматривается как простая десорбция, способная породить любой изомер алкена в зависимости от термодинамической стабильности каждого продукта и энергетического барьера водородного и метильного сдвигов» [8].

Протонированные интермедиаты, как предполагается, играют важную роль в кислотно-гетерогеннокаталитических реакциях и обладают высокой реакционной способностью, обуславливающей селективность этих реакций. Десорбция протона от карбокатионных промежуточных соединений приводит к сдвигу двойной связи в молекулах олефинов. Линейные карбокатионы могут претерпевать изомеризацию в разветвленные, что приводит к модификации углеродного скелета. Отрыв молекул олефинов от этих карбокатионов лежит в основе процессов крекинга и связанных с ними реакций.

«Равновесие основной термодинамической реакции подвержено влиянию различных параметров, таких как состав катализатора, температура и давление процесса, состав подаваемого сырья и скорость его подачи. Зная компоненты мономера и катализатора, а также условия процесса, можно прогнозировать степень разветвления цепи. Факторы, такие как состав и структурные особенности катализатора, оказывают непосредственное влияние на температуру реакции. Оптимальный температурный диапазон для процесса простирается от комнатной температуры до 375°C . В интервале $150\text{-}250^{\circ}\text{C}$ достигается оптимальная реализация реакции, особенно при использовании твердой фосфорной кислоты (ТФК) в качестве катализатора. Для аморфных алюмосиликатов и цеолитных катализаторов температурный диапазон составляет $120\text{-}200^{\circ}\text{C}$ и $190\text{-}375^{\circ}\text{C}$ соответственно. Применение ионообменных смол в качестве катализаторов активирует процесс при температуре ниже 100°C » [4].

«Активация катализаторов олигомеризации, основанных на анион-модифицированных оксидах металлов, происходит в температурном диапазоне 140–180°C, при этом сульфатированный диоксид титана требует более 28°C для активации. Олигомеризация этилена проводится с никельсодержащими катализаторами на основе анион-модифицированных оксидов металлов при 20°C, а при использовании аморфных алюмосиликатов и цеолитов – при 120–150°C. Увеличение скорости основной реакции и деструкции молекул является общей чертой для всех катализаторов процесса олигомеризации, независимо от их состава и структуры. По мере реализации процесса олигомеризации объем реакционной смеси уменьшается, что приводит к смещению равновесия в сторону образования олигомера под действием высокого давления» [19].

«Снижение объемной скорости подачи сырья приводит к увеличению конверсии олефинов и повышению селективности образования тримеров и тетрамеров [5]. Возможность образования высокомолекулярных полимеров возрастает при проведении процесса при низких температурах. При повышении температуры в продукте начинают преобладать димеры. Дальнейшее увеличение температуры приводит к обратному процессу – диолигомеризации. Диапазон концентраций реагентов ограничивает степень олигомеризации и селективность реакции. Повышенная концентрация способствует увеличению выхода димеров, что затрудняет сополимеризацию образовавшихся продуктов димеризации и реагента» [11].

1.3 Химизм процесса

Процесс синтеза олигомеризата из бутиленовой фракции осуществляется при высоких температурах на катализаторе в высокооктановые компоненты.

Синтез осуществляется по следующей схеме, представленной на рисунке 5:

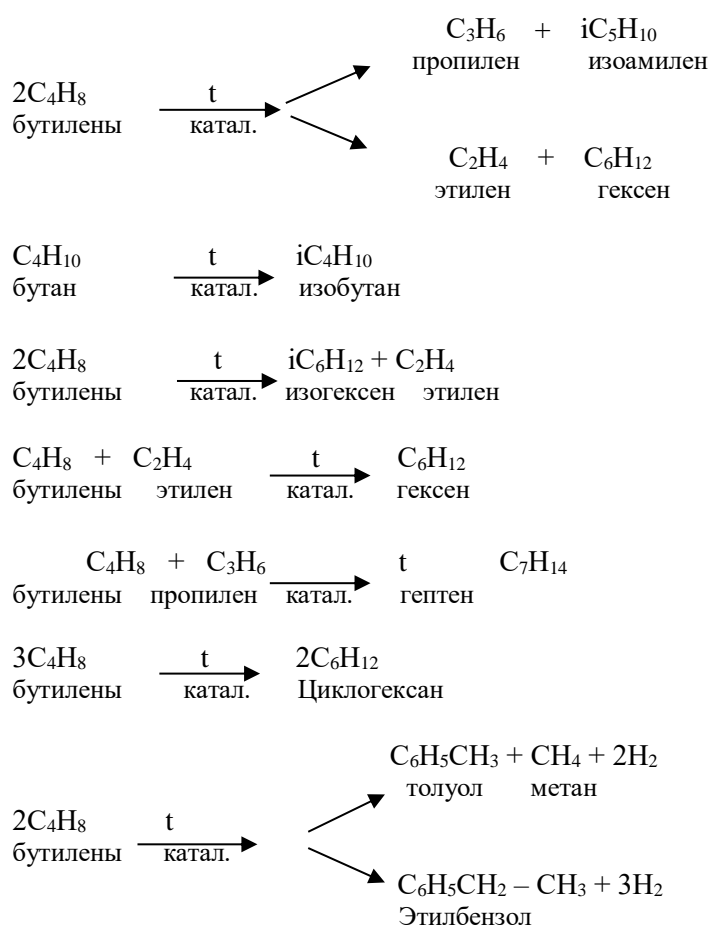


Рисунок 5 – Реакции, протекающие в процессе олигомеризации

«В данном процессе имеют место реакции: крекинга, изомеризации, олигомеризации, циклизации, ароматизации. Кроме того, в результате синтеза (превращений на катализаторе) образуются также изопарафиновые и нафтеновые углеводороды.

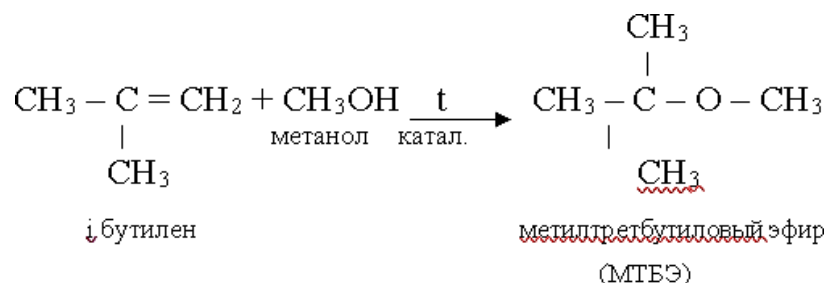
Реакции крекинга и дегидроциклизации (ароматизации), продукты которых составляют $\approx 25\%$, протекают с поглощением тепла.

Реакции изомеризации, олигомеризации и циклизации, по которым образуется $\approx 75\%$ продуктов, протекают с выделением тепла» [15].

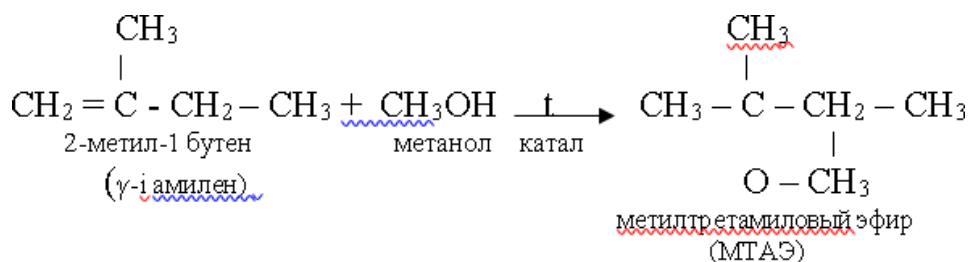
«Наряду с основной реакцией олигомеризации, наблюдаются также процессы изомеризации и циклизации, которые сопровождаются значительным выделением тепла. В результате суммарный тепловой эффект

процесса синтеза олигомеризата из бутиленовой фракции сохраняет положительное значение» [9].

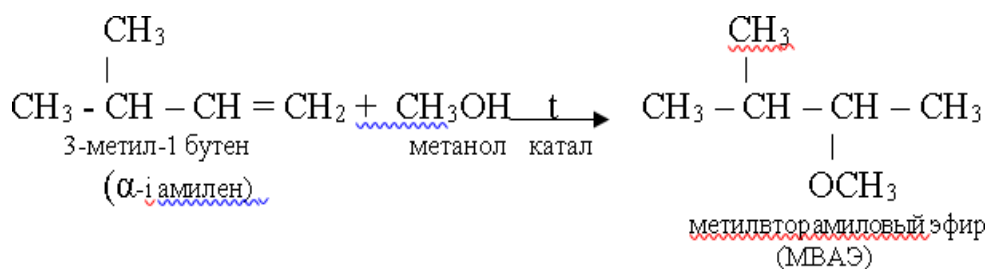
Взаимодействие метанола и изобутиленом осуществляется по следующей реакции:



Также возможны реакции метанола с производными углеводородов C5, а именно γ -i-, β -i- и α -i амиленов. Описанные реакции протекают согласно следующему уравнению:



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



1.4 Катализаторы процесса

«Олигомеризация олефинов C3—C4 может быть осуществлена с использованием разнообразных гетерогенных катализаторов, обладающих кислотными центрами на своей поверхности. Применение гомогенных

катализаторов сопряжено с рядом проблем, включая сложности с очисткой (часто гомогенные катализаторы трудно удалить из продуктов) и потенциальные загрязнения. Именно поэтому интерес к исследованию гетерогенных катализаторов для процессов олигомеризации неуклонно растет. Олигомеризация легких олефинов на тефлонированных углеродистых катализаторах (ТФК) является широко распространенным промышленным процессом, используемым на протяжении последних 80 лет. Этот процесс применяется для производства полимербензина, керосина и компонентов дизельного топлива. Промышленный процесс олигомеризации легких олефинов на ТФК осуществляется при температурах от 150 до 250 °С и давлении от 2 до 8 МПа. В зависимости от особенностей технологического процесса и условий технологического режима, конверсия алкенов может достигать 80%; при наличии рециклинга - 95%. Перед началом процесса олигомеризации требуется очистка сырья от соединений, содержащих серу и азот» [12].

«Для достижения необходимой селективности в процессе образования компонентов бензинового и дизельного топлива, ключевым фактором является контроль температуры и соотношения $P_2O_5:H_2O$ в составе кислоты на поверхности катализатора. Повышенные температуры и низкая степень гидратации кислоты на поверхности катализатора способствуют увеличению селективности в образовании компонентов дизельной фракции. При низком содержании влаги в катализаторе, когда его поверхность представлена полифосфорной кислотой, продукт процесса характеризуется множеством компонентов, что объясняется протеканием реакций крекинга, изомеризации и димеризации» [10].

«В качестве носителя для получения ТФК наиболее часто используется кремнийсодержащий материал (кизельгур, силикагель), однако существует ряд работ, посвященных применению новых носителей (цеолитов, алюмосиликатов, активированного угля). В настоящее время для осуществления процесса олигомеризации выпускаются следующие ТФК:

SPA-1 и SPA-2 фирмы UOP [19-21], PolyMax 843 и PolyMax 845 (прежние названия С 84-3 и С 84-5) компании Süd-Chemie AG, IMP-TPC-1 Мексиканского института нефти, отечественные катализаторы «фосфорная кислота на диатомите» (ФКД), «полифосфорная кислота на силикагеле» (ПФК/С, ПФК/УТ). Фосфорнокислотные катализаторы также предложены НИИ нефтехимических производств, Уфимским государственным нефтяным техническим университетом, ИППУ СО РАН, Nippon Oil Corporation. Катализаторы ТФК могут содержать в своем составе модификаторы (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ti, Cr, V, Nb, Mn, Mg, B, Al, In)» [13].

«Наряду с ТФК, ионообменные смолы сульфокислотного типа также являются распространенными катализаторами олигомеризации олефинов. Процессы олигомеризации легких олефинов в высокооктановые компоненты бензиновых и дизельных топлив с использованием таких смол осуществляются на предприятиях Lyondell, Fortum Oil and Gas Oy, Snamprogetti и CDTECH, Catalytic Distillation Technologies, «Нефтехимстарт». В связи с повышенным вниманием к вопросам охраны окружающей среды, значительный интерес привлекают современные экологически безопасные твердые кислотные катализаторы» [16].

«Среди разнообразных твердых катализаторов особую популярность приобретают цеолитные материалы, обладающие уникальной пористой структурой и кислотными центрами. Это обусловлено их легкой регенерируемостью, минимальными проблемами экологического загрязнения и большей эффективностью в распределении углеводородных продуктов. Кроме того, цеолиты широко используются в качестве твердокислотных катализаторов в нефтеперерабатывающих процессах. Многочисленные исследования были посвящены изучению олигомеризации легких олефинов с использованием цеолитов и направлены на оптимизацию цеолитов. Например, среди традиционных цеолитов широко распространен H-ZSM-5 со средним размером пор и сетью пересекающихся каналов. Более того, H-ZSM-5 рассматривается как один из наиболее перспективных катализаторов для

замены фосфорных кислот в процессах конверсии бутенов в бензиновый дистиллят» [22].

«Цеолитные катализаторы рассматриваются как наиболее перспективный путь получения высокооктановых добавок к моторным топливам через олигомеризацию легких олефинов. Однако, их применение сопряжено с необходимостью проведения процесса при повышенных температурах и давлениях, в отличие от ранее применявшихся режимов (свыше 300°C). Увеличение температурных и барических параметров процесса способствует повышению его эффективности, но одновременно стимулирует протекание нежелательных побочных реакций. Крекинг, ароматизация и перенос водорода, происходящие при высоких температурах, могут привести к дезактивации катализатора. В современных процессах с использованием цеолитных катализаторов температура не превышает 260°C. Для производства дизельных топливных добавок, обогащенных целевыми компонентами олигомеризации до 80%, применяются температуры в диапазоне 190-310°C и давление 4-10 МПа. Получение бензиновых компонентов с октановым числом не менее 92 осуществляется при температурах 285-375°C и давлении 0.4-3 МПа. Состав цеолитной структуры, а именно соотношение кремния и алюминия, оказывает непосредственное влияние на активность и селективность катализатора. Эти же характеристики определяют свойства внедренных в цеолит катионов и выраженность молекулярно-ситового эффекта, присущего данному типу материалов» [18].

«Цеолитные катализаторы, в отличие от широко используемых фосфорнокислых аналогов, обладают рядом преимуществ, таких как более простая регенерация и возможность работы при высоких скоростях подачи сырья. Однако, для достижения желаемой селективности процесса требуется проведение реакции при повышенных температурах. Важным аспектом является предварительная очистка сырья от серы, выступающей в роли каталитического яда. Пентасиловые цеолиты применяются для создания смесей компонентов высокооктановых бензинов и дизельного топлива.

Благодаря характеристикам катализатора и условиям процесса достигается высокая селективность олигомеризации олефинов по целевому продукту. Мезопористые молекулярные сита типа МСМ проявляют большую активность по сравнению с пентасиловыми цеолитами, что позволяет получать продукты с более разветвленными структурами при более низких температурах (до 125°C). Многие цеолитные катализаторы подвержены быстрой дезактивации в процессе олигомеризации. Для продления срока их службы применяют различные методы, такие как проведение реакции на предварительно увлажненном сырье, модификация катализатора катионами металлов (К, Са, Ni, Zn, Cr) и кремнийсодержащими соединениями, предварительная активация паром, а также использование бицеолитных или двойных каталитических систем» [24]. В 2005 году компанией ExxonMobil была представлена технология EMOGAS (ExxonMobil Olefins to Gasoline) - усовершенствованный вариант стандартного процесса PolyGas с использованием тефлонированных углеродистых катализаторов. В EMOGAS в качестве сырья используются C3-C4 олефины, а в качестве катализатора - цеолиты H-ZSM-22 или H-ZSM-57. В зависимости от технологического оформления и параметров процесса, EMOGAS позволяет получать компоненты для бензина, дизельного или реактивного топлива. При использовании реактора камерного типа катализатор загружается слоями в пять уровней с увеличением толщины слоя сверху вниз. Давление поддерживается в диапазоне 3.3-5.5 МПа при температуре 177-204°C. Срок службы катализатора без регенерации достигает четырех месяцев. В случае трубчатых реакторов давление повышается до 5.5-7.5 МПа, а температура составляет около 204°C, что обеспечивает восьмимесячный срок службы катализатора. Конверсия исходных олефинов достигает 97%» [14].

В качестве катализатора процесса олигомеризации на предприятии ОАО «Тольяттикаучук» используется ИК-17М, качество которого должно соответствовать требованиям ТУ 2177-008-07622236-2006. Характеристики данного катализатора представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Катализатор ИК-17М

Показатель	Значение
Внешний вид	тип ZSM; цилиндры от белого до светло-кремового цвета
Диаметр гранул	от 3 до 5 мм
Удельная поверхность	не менее 250 м ² /г
Содержание оксида алюминия	не более 23%
Насыпная плотность	до 0,95 г/см ³
Фракционный состав гранул: содержание цинка	не более 8%
Прочность на раздавливание	не менее 5 МПа

1.5 Кинетические и термодинамические основы процесса олигомеризации

«Для исследования кинетики олигомеризации этилена на катализаторе NiO/B₂O₃Al₂O₃ в жидком растворителе (гептан) был использован проточный интегральный метод. Исследование проводилось в температурном диапазоне 50-200°С и при массовых скоростях подачи этилена 0.25-2.0 ч⁻¹. Было установлено, что в данных условиях продуктами превращения этилена являются алкены состава C₄-C₁₂, причем доля высокомолекулярных углеводородов возрастает с увеличением степени превращения этилена. Разработана кинетическая модель процесса, учитывающая стадии димеризации этилена, взаимодействия этилена с алкенами C₄⁺, а также реакции между бутенами и с олигомерами C₆⁺. Литературные данные свидетельствуют о том, что для олигомеризации этилена в изоалкены применяются бифункциональные катализаторы, содержащие никель в

катионной форме (Ni^{2+} или Ni^+) на носителях кислотной природы. В качестве таких носителей исследованы высококремнеземные цеолиты, мезопористые молекулярные сита, анионмодифицированные оксиды металлов» [25].

«В качестве катализатора олигомеризации этилена была выбрана система $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Проведена оптимизация ее химического состава и изучено влияние фазового состояния реакционной среды на состав продуктов. Установлено, что в газофазном режиме олигомеризация этилена протекает по цепному механизму, кинетика которого описывается уравнением первого порядка. Состав продуктов не зависит от степени превращения сырья и соответствует распределению Шульца-Флори. Кинетические исследования проводились в изотермическом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Катализатор фракции 0.2-0.5 мм активировали в токе сухого воздуха при 500°C в течение 1 часа. В качестве сырья использовали 7% раствор этилена в гептане. Эксперименты проводились при давлении 4.0 МПа, что обеспечивало жидкое состояние реакционной смеси во всем температурном диапазоне. Процесс вели при массовых скоростях подачи этилена (w) 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 ч⁻¹ и температурах (T) 50, 100, 160, 200°C » [23].

«Основными продуктами превращения этилена являются алкены с четным числом углеродных атомов в диапазоне C4-C12. Отсутствие углеводородов с нечетным числом атомов углерода указывает на незначительный вклад реакций крекинга и переноса водорода в исследуемый процесс. Анализ группового состава продуктов олигомеризации демонстрирует зависимость селективности образования углеводородов C4-C12 от условий процесса. При минимальной степени превращения этилена ($w = 2.0$ ч⁻¹, $T = 50^\circ\text{C}$) образуются исключительно бутены. Повышение температуры при $w = 2.0$ ч⁻¹ приводит к появлению углеводородов C6+, однако их доля даже при 200°C не превышает 42%» [21].

«Распределение продуктов носит мономодальный характер, близкий к распределению Шульца-Флори с параметром $\alpha = 0.11\text{-}0.22$. Подобное распределение, характерное для процессов, протекающих по цепному

карбокатионному механизму, наблюдалось ранее при олигомеризации этилена на данном катализаторе в газовой фазе. Аналогичный состав продуктов был получен другими исследователями при олигомеризации этилена в жидкой фазе на никельсодержащем алюмосиликатном катализаторе. При более жестких условиях процесса, обеспечивающих степень превращения этилена свыше 60%, состав продуктов претерпевает значительные изменения» [20].

Во-первых, доля углеводородов C_{6+} существенно увеличивается, достигая 82% при $w = 0.25 \text{ ч}^{-1}$ и $T = 200^\circ\text{C}$.

«Во-вторых, с ростом степени превращения характер распределения продуктов постепенно переходит от мономодального к бимодальному. При $w = 0.5 \text{ ч}^{-1}$ бимодальное распределение с максимумами для бутенов и октенов наблюдается во всем температурном диапазоне. Такое изменение характера распределения продуктов, с учетом бифункциональности катализатора, позволяет предположить, что наблюдаемый состав продуктов не является результатом олигомеризации этилена по цепному механизму, а обусловлен протеканием нескольких последовательных реакций. В литературе указывается, что на бифункциональном катализаторе реализуются три последовательные стадии олигомеризации этилена. На первой стадии происходит димеризация этилена на Ni^{2+} (Ni^+)-центрах катализатора. Затем на этих же центрах протекает соолигомеризация этилена и алкенов C_{4+} » [17].

«Соолигомеризация алкенов C_{4+} при этом протекает исключительно на кислотных центрах катализатора. Кроме реакций, приводящих к удлинению углеводородной цепи, алкены C_{4+} изомеризуются на кислотных центрах катализатора по положению кратной связи, в результате чего при их соолигомеризации образуются разветвленные алкены» [16].

«Олигомеризация этилена на (Ni^{2+}) (Ni^+) центрах катализатора ограничивается образованием бутенов. При этом скорость расходования этилена на этой стадии описывается уравнением первого порядка по этилену. Следует отметить, что уравнение второго порядка по этилену также используется» [14].

«В рамках исследования предполагается, что все углеводороды формулы C_4H_8 обладают одинаковой реакционной способностью, независимо от их строения и положения двойной связи. Это допущение обосновано отсутствием изобутена в продуктах превращения этилена. Изобутен, способный генерировать третичный карбокатион, обладает повышенной реакционной способностью»[16].

«Увеличение длины углеводородной цепи возможно благодаря двум процессам: присоединению этилена и присоединению бутена. Процессы соолигомеризации более тяжелых углеводородов происходят с очень низкими скоростями. Это заключение основано на исследовании зависимости состава продуктов от скорости подачи сырья. Например, содержание алкенов C_8 в продуктах при температуре 100–200 °C составляет от 5 до 16 мас.%. Возможность соолигомеризации алкенов C_8 друг с другом неизбежно привела бы к образованию олигомеров C_{16} при увеличении времени контакта. Однако даже при $w = 0,25 \text{ ч}^{-1}$, что соответствует повышению времени контакта в восемь раз, заметных количеств гексадеценов в продуктовой смеси не наблюдается»[14].

«Все углеводороды C_{6+} проявляют одинаковую реакционную активность в процессах присоединения этилена и бутенов, независимо от длины углеводородной цепи и их структуры. Это предположение вытекает из предыдущих наблюдений и основано на предположении, что образование карбокатиона из этилена или бутена при их взаимодействии с активным центром является ограничивающим этапом олигомеризации. Исходя из вышесказанного уравнения для скоростей основных стадий процесса можно записать следующим образом: скорость образования бутенов – $v_1 = k_1[C_2]$; скорость образования олигомера C_n присоединением этилена – $v_2 = k_2[C_{n-2}][C_2]$; скорость образования олигомера C_m присоединением бутена – $v_3 = k_3[C_{m-4}][C_4]$. Исходя из вышесказанного уравнения для скоростей основных стадий процесса можно записать следующим образом: скорость образования бутенов – $v_1 = k_1[C_2]$; скорость образования олигомера C_n присоединением

этилена – $v_2 = k_2[C_{n-2}][C_2]$; скорость образования олигомера C_m присоединением бутена – $v_3 = k_3[C_{m-4}][C_4]$ » [22].

Для характеристики процесса олигомеризации в исследуемом потоке была применена модель «реактора с идеальным вытеснением». Согласно предложенному кинетическому представлению процесса, его модель может быть представлена системой дифференциальных уравнений, показанных на Рисунке 6, которые отражают скорости расходования исходных веществ и накопления продуктов в соответствующих реакциях:

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2]}{d\tau} &= -2k_1[C_2] - k_2 \sum_{n=2}^5 [C_2][C_{2n}] \\ \frac{d[C_4]}{d\tau} &= k_1[C_2] - k_2[C_2][C_4] - k_2 \sum_{n=2}^4 [C_4][C_{2n}] \\ \frac{d[C_6]}{d\tau} &= k_2[C_2][C_4] - k_2[C_2][C_6] - k_3[C_4][C_6] \\ \frac{d[C_8]}{d\tau} &= k_2[C_2][C_6] + k_3[C_4][C_4] - k_2[C_2][C_8] - k_3[C_4][C_8] \\ \frac{d[C_{10}]}{d\tau} &= k_2[C_2][C_8] + k_3[C_4][C_6] - k_2[C_2][C_{10}] \\ \frac{d[C_{12}]}{d\tau} &= k_2[C_2][C_{10}] + k_3[C_4][C_8] \end{aligned}$$

Рисунок 6 – Системы дифференциальных уравнений, описывающие кинетическую модель процесса олигомеризации

«Константы скоростей k_1 - k_3 определяли исходя из экспериментальных зависимостей концентраций компонентов реакционной смеси от времени контакта путём минимизации среднеквадратичной погрешности отклонения расчетной функции от экспериментальных значений» [10].

1.6 Этерификация третичных олефинов в продуктах олигомеризации

«Этерификация третичных олефинов, полученных в результате олигомеризации, представляет собой важный процесс в химической промышленности. В рамках этого процесса терминальные или внутренние олефины реагируют с молекулами спирта (обычно метанолом или этиленгликолем), образуя эфиры. Этот метод модификации и расширения диапазона продуктов позволяет обогатить третичные олефины полезными соединениями, что полезно для производства химических продуктов и топлива. Эта реакция имеет важное промышленное значение, так как способствует созданию разнообразных химических соединений, которые используются в производстве пластмасс, смазочных материалов, а также в фармацевтической и косметической промышленности. Третичные олефины имеют структурную формулу $R_3C=CR'$, где R и R' представляют различные органические радикалы, и обычно получают из нефти или при синтезе полимеров» [12].

Процесс этерификации олигомеров третичных олефинов происходит при умеренной температуре в пределах 50-100 °С и стандартном атмосферном давлении. Как правило, в качестве катализаторов используются кислоты или их анионы. Например, этот процесс может осуществляться при использовании сульфата цинка $ZnSO_4$ или аниона фосфорной кислоты.

Реакционное уравнение этерификации выглядит следующим образом:



где R и R' представляют органические радикалы, а ROH - спирт.

Несмотря на уже достигнутые успехи, исследования в сфере этерификации третичных олефинов продолжают активно вестись. Перспективы этого направления включают разработку новых эффективных катализаторов, улучшение условий реакции для повышения выхода

продукции, и исследование новых методов сепарации и очистки получаемых продуктов.

«Этерификация третичных олефинов в продуктах олигомеризации является важным и перспективным процессом с высоким промышленным потенциалом. Реализация этого процесса открывает новые возможности для создания разнообразных химических соединений, находящих применение в различных областях промышленности. Продолжение исследований и разработок в данной области будет способствовать оптимизации производственных процессов и разработке новых продуктов с улучшенными свойствами»[9].

Выводы к главе 1:

В главе 1 были рассмотрены химические аспекты олигомеризации бутиленовой фракции, этерефикации третичных олефинов и катализаторов, используемых в процессе олигомеризации бутиленовой фракции. Исследование химических аспектов этерефикации третичных олефинов и катализаторов, используемых в процессе олигомеризации, имеет большое значение для промышленного производства олигомеров, позволяет оптимизировать процесс олигомеризации, улучшать характеристики продуктов и разрабатывать новые каталитические системы для повышения эффективности реакций.

2 Технологическая часть

2.1 Принципиальная технологическая схема

Первая часть принципиальной технологической схемы представлена на рисунке 7.

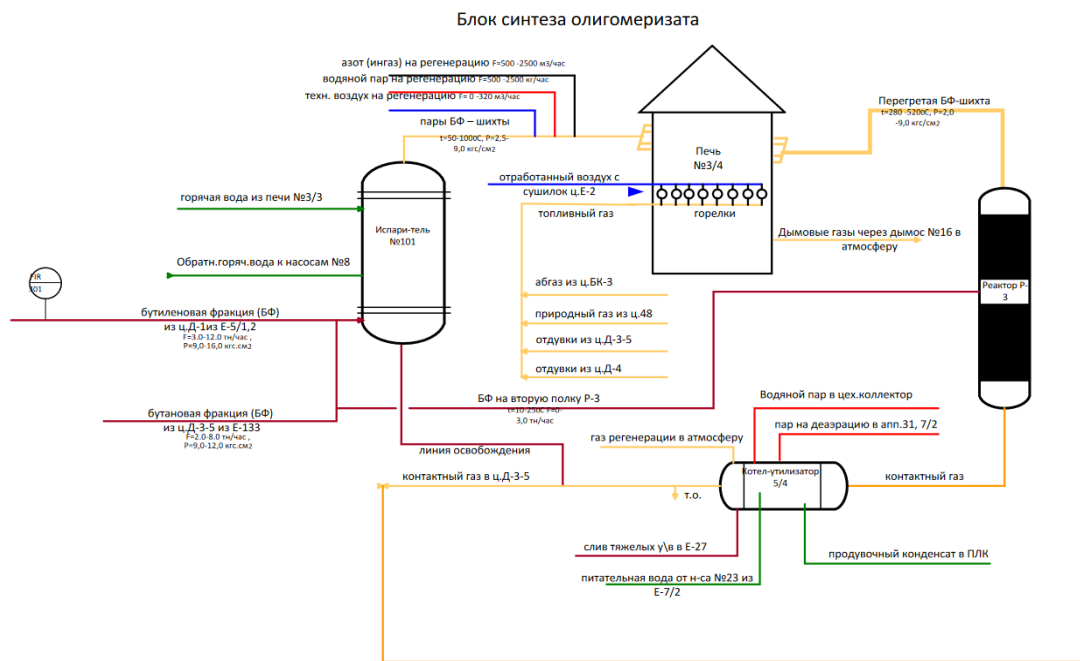


Рисунок 7 – Первая часть принципиальной технологической схемы

Вторая часть принципиальной технологической схемы представлена на рисунке 8.

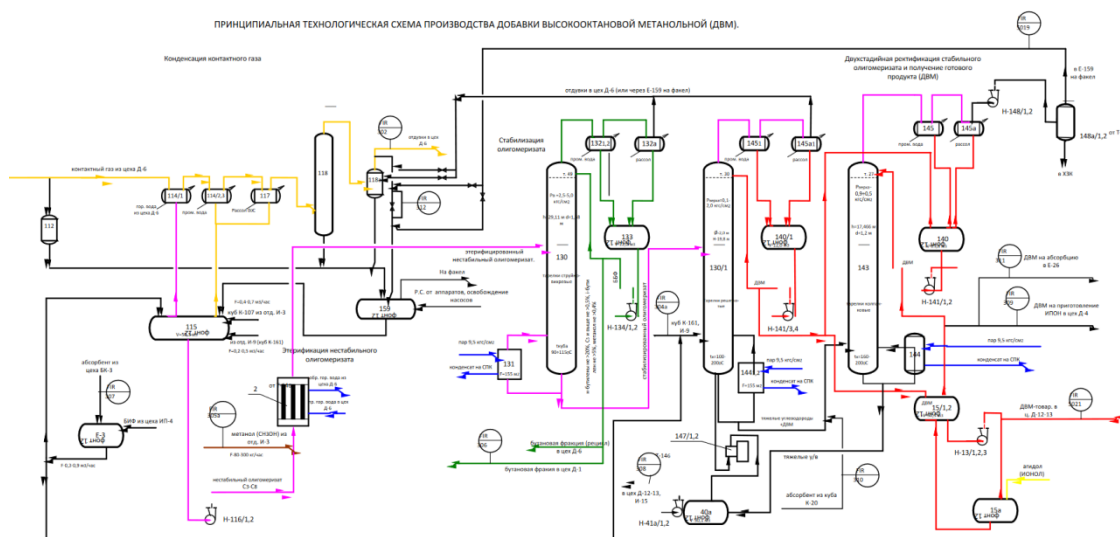


Рисунок 8 – Вторая часть принципиальной технологической схемы

2.2 Описание технологической схемы процесса

2.2.1 Испарение бутиленовой фракции

«Бутиленовая фракция (в дальнейшем БФ) из емкостей № 5/1,2 отделения Д-1- И-1 ТСЦ насосом № 6/2,3 или бутан-бутиленовая фракция с установки Д-3 из емкости № 215 насосом № 216 (возможна только в теплое время года), и бутановая фракция – рецикл (в дальнейшем БФ–рецикл) из емкости № 133 установки Д-3 насосом № 134/1,2, подаются в установку Д-6. Полученная бутиленовая фракция – шихта (далее по тексту БФ–шихта) подается в испаритель № 101»[8].

В испарителе № 101 происходит испарение БФ–шихты и отделение испаренных углеводородов от уносимых капель жидкости, за счет тепла горячей воды, поступающей в межтрубное пространство испарителя № 101 из

печей № 3/3,6.

2.2.2 Перегрев испаренной БФ-шихты в печи № 3/4

«Испаренная БФ-шихта из испарителя № 101 с температурой 50 - 100 °С поступает в змеевики печи № 3/4, где перегревается до температуры 280 - 390 °С» [8].

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

Дымовые газы, образующиеся в процессе горения топливного газа, отсасываются из печи дымососами № 16/1 - 4 и выбрасываются в атмосферу.

2.2.3 Синтез олигомеризата (контактирование)

Пары БФ-шихты из печи № 3/4 поступают в реактор Р-3 на контактирование. Перегретые пары БФ-шихты проходят по реактору Р-3 сверху вниз.

Реактор Р-3 загружен катализатором, на котором происходит синтез высокооктановых компонентов из БФ-шихты. Катализатор распределен по высоте реактора на два слоя.

«Суммарный тепловой эффект процесса синтеза высокооктановых компонентов из БФ-шихты положительный, т.е. процесс идет с выделением тепла. Поэтому для снижения температуры контактного газа после прохождения первого слоя катализатора (с целью снижения скорости реакций крекинга, коксообразования) предусмотрена подача БФ-рецикла с температурой 10 - 25 °С из Д-3 на второй слой катализатора» [20].

2.2.4 Охлаждение контактного газа и утилизация тепла отводимых газов

«Контактный газ из реактора Р-3 с температурой 280 - 460 °С поступает в трубное пространство котла-утилизатора № 5/4, где охлаждается до температуры 140 - 300 °С питательной водой, циркулирующей в межтрубном пространстве, и направляется на конденсацию в Д-3» [14].

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

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

2.2.5 Высокотемпературная активация (реактивация) катализатора

В процессе контактирования происходит постепенное закоксовывание катализатора и, как следствие, снижение его активности.

Контроль за активностью катализатора осуществляется по двум параметрам:

- увеличению концентрации н-бутиленов ($n\text{-C}_4\text{H}_8$) в БФ-рецикле до 20 % масс;
- уменьшению температурного перепада по высоте слоев катализатора со 120 °С до 30 °С.

По мере закоксовывания катализатора его активность поддерживается оптимальной за счет увеличения температуры паров БФ-шихты на выходе из печи № 3/4 с 280 °С до 390 °С.

«При достижении температуры 390 °С паров БФ- шихты на выходе из печи № 3/4 и продолжающемся снижении активности проводится высокотемпературная активация катализатора» [4].

Процесс высокотемпературной активации катализатора осуществляется

повышением температуры паров БФ-шихты до 520°C на выходе из печи № 3/4 и выдерживания этой температуры в течение 20 - 50 минут (задается распоряжением начальника установки) и последующим снижением её до 340 - 360 °С.

«Высокотемпературная активация катализатора проводится на нагрузке 50-80 % от номинальной и подаче БФ-шихты с низким содержанием н-бутиленов. Для этого изменяется соотношение расходов БФ и БФ-рецикла в испаритель № 101, в сторону максимально-возможной подачи БФ-рецикла (60 % и более от общей нагрузки в реактор)» [9].

«Процесс высокотемпературной активации катализатора заключается в том, что при температуре 520°C происходит термическое расщепление высокомолекулярных соединений (смола, кокса), образующихся на поверхности и в порах катализатора в процессе синтеза, до легких углеводородов. Это способствует очистке поверхности и пор катализатора и облегчает доступ к активным центрам» [1].

За цикл контактирования допускается проведение не более трех активаций, после чего необходимо проводить регенерацию катализатора.

2.2.6 Регенерация катализатора в реакторе Р-3

Процесс регенерации катализатора заключается в выжиге кокса, отложившегося за время контактирования, с поверхности и из пор катализатора и проводится в следующем порядке:

- изменяется соотношение БФ и БФ-рецикла, подаваемых в испаритель № 101 (БФ-рецикла – 60 % и более от общей нагрузки на реактор);
- снижается температура паров БФ-шихты на выходе из печи № 3/4 до 250-350 °С.

Прекращаются подачи:

- БФ-рецикла на второй слой катализатора реактора Р-3;
- БФ и БФ-рецикла в испаритель № 101.

«Змеевики печи 3/4, реактор Р-3, котел-утилизатор № 5/4 продуваются азотом (ингазом) от углеводородов в течение 15-20 минут на установку Д-3. После чего сброс продувочного газа переводится на воздушку котла-утилизатора № 5/4» [4].

По окончании продувки в линию испаренной БФ-шихты после электрозадвижки № 305 подаётся технологический воздух.

При загорании кокса устанавливается расход водяного пара от 500 до 2000 кг/ч для выдерживания температуры в слое катализатора (горение кокса) не более 600 °С.

Интенсивность горения кокса регулируется изменением расходов водяного пара и технологического воздуха.

Расход технологического воздуха повышается ступенчато для выдерживания температуры в слое катализатора (горение кокса) не более 600 °С.

Температура паро-азото(ингазо) - воздушной смеси на входе в реактор Р-3 увеличивается ступенчато до 500 °С по мере снижения интенсивности горения.

Прекращается подача водяного пара и плавно увеличивается расход технологического воздуха.

«При отсутствии горения кокса и максимальной подаче технологического воздуха, увеличивается температура азото(ингазо) - воздушной смеси на входе в реактор Р-3 до 540 °С и выдерживается в течение 3-х часов» [3].

«После контрольного выжига кокса катализатор охлаждается азото(ингазо)-воздушной смесью до температуры 270 - 280 °С. Подача технологического воздуха прекращается и катализатор продувается азотом (ингазом) в течении 15-20 минут» [8].

После этого регенерация считается законченной и система синтеза олигомеризата готовой к приёму сырья.

2.2.7 Активация свежезагруженного катализатора

Свежезагруженный катализатор в реакторе Р-3 нагревается до температуры 400 °С азотом (ингазом) со скоростью 30 - 50 °С/час по слою катализатора.

Подать пар в реактор Р-3 необходимо при следующих условиях:

- температура в слое катализатора не менее 400 °С,
- температура низа второго слоя катализатора не менее 250 °С.

Сброс азота (ингаза), пара производится через воздушку котла-утилизатора № 5/4. в атмосферу.

«Катализатор нагревается паром – азотной смесью до температуры 520 - 540 °С со скоростью 30 - 50 °С/час по слою катализатора, после чего подача азота (ингаза) прекращается» [7].

Обработка катализатора паром при температуре 520 - 540 °С проводится в течение 3 часов.

После этого в реактор Р-3 подается азот для охлаждения катализатора и продувки его от кислорода, подача пара при этом прекращается.

2.2.8 Конденсация контактного газа

«Контактный газ из установки Д-6 с температурой 140 -300 °С поступает в межтрубное пространство конденсатора № 114/1, в трубное пространство которого подается горячая вода установки Д-6» [7].

«Сконденсированный в трубопроводе контактного газа углеводородный конденсат сливается в сепаратор № 112, откуда, по мере накопления, жидкая углеводородная фаза давлением газовой фазы передавливается в емкость № 159» [8].

Несконденсированный в конденсаторе № 114/1 контактный газ подается в межтрубное пространство параллельно работающих конденсаторов № 114/2,3, в трубном пространстве которых циркулирует обратная вода,

поступающая из общезаводского коллектора ЭП.

«Несконденсированные углеводороды (отдувки) после конденсации в аппаратах № 114/1,2,3 поступают в горячий контур пластинчатого конденсатора № 117, в холодный контур которого подается рассол» [2].

Сконденсированные в конденсаторах № 114/1,2,3, № 117 углеводороды поступают в емкость № 115.

Смесь углеводородов фракции C_3-C_8 (нестабильный олигомеризат) из ёмкости № 115 насосом № 116/1,2 подается в колонну № 130 на стабилизацию.

В емкость № 115 принимаются также кубовые углеводороды колонны № 107 из установки И-3 и кубовый продукт колонны № 161 из установки И-9 для последующей переработки в бензин.

Водный слой из емкости № 115 через емкость № 115а периодически сливается в отпарной бачок № 51.

В емкость № 3 принимается абсорбент (кубовый продукт колонны № 420 установки БК-3) из отделения Д-12-13-И-15 ТСЦ.

Абсорбент из емкости № 3 подается в емкость № 115 или в колонну № 130/1.

«Несконденсированный газ из конденсатора № 117 поступает в колонну-сепаратор № 118 и далее в сепаратор № 118а для сепарации от жидких углеводородов» [9].

Несконденсированный газ (отдувки) из сепаратора № 118а отводится на установку Д-6.

Жидкие углеводороды периодически (по мере накопления) отводятся из колонны-сепаратора № 118, сепаратора № 118а в емкость № 159.

Жидкие углеводороды из емкости № 158 по мере накопления сливаются самотеком в емкость № 159.

Освобождение емкости № 159 от жидких углеводородов производится в емкость № 115.

2.2.9 Стабилизация нестабилизированного олигомеризата

«Смесь углеводородов фракции C_3-C_8 (нестабильный олигомеризат) из ёмкости № 115 насосом № 116/1,2 олигомеризат поступает на тарелку № 26 колонны № 130, для отгонки легколетучих углеводородов» [5].

Обогрев куба колонны № 130 производится выносным кипятильником № 131, в межтрубное пространство которого подается пар.

Паровой конденсат из кипятильника № 131 отводится через конденсатосборник № 131а на станцию перекачки конденсата (СПК) установки Д-4.

Стабилизированный олигомеризат из куба колонны № 130 самотеком подается в колонну № 130/1 или № 143.

«Пары углеводородов, выходящие сверху из колонны № 130, поступают в межтрубное пространство двух параллельно работающих конденсаторов № 132/1,2, охлаждаемые оборотной водой, циркулирующей в трубном пространстве. Несконденсированные углеводороды из конденсаторов № 132/1,2 поступают в межтрубное пространство конденсатора № 132а, охлаждаемого рассолом, циркулирующим в трубном пространстве» [9].

Несконденсированные легколетучие углеводороды из конденсатора № 132а (отдувки) поступают в сепаратор № 118а или на факел через емкость № 159.

Углеводородный конденсат (бутановая фракция) из конденсаторов № 132/1,2, № 132а поступает в емкость № 133, откуда насосом № 134/1,2 подаётся в виде флегмы в колонну № 130, на установку Д-6 в качестве БФ-рецикла, а избыток в отделение Д-1-И-1ТСЦ.

2.2.10 Ректификация стабилизированного олигомеризата и получение готового продукта

Ректификация стабилизированного олигомеризата может проводиться одностадийным или двухстадийным методом.

При двухстадийном методе ректификации олигомеризат из колонны № 130 самотеком поступает последовательно в колонны № 130/1 и № 143, а при одностадийном методе в колонну № 143.

При двухстадийном методе ректификации, первая стадия ректификации происходит в колонне № 130/1, где отгоняется основная часть олигомеризата от тяжелых углеводородов.

Стабилизированный олигомеризат из колонны № 130 поступает в колонну № 130/1 или № 143.

В куб колонны № 130/1 подается кубовый продукт колонны № 161 из установки И-9 и абсорбент из емкости № 3 для переработки в бензин.

Обогрев куба колонны № 130/1 осуществляется выносными кипятильниками № 144/1,2, в межтрубные пространства которых подается пар давлением 13,0 кгс/см².

Паровой конденсат из кипятильников № 144/1,2 через конденсатосборник № 144а/1 подается на СПК установки Д-4.

Пары углеводородов, выходящие сверху колонны № 130/1, поступают в межтрубное пространство конденсатора № 145/1, охлаждаемого оборотной водой, циркулирующей в трубном пространстве.

«Бензин сконденсированная в конденсаторе № 145/1 поступает в емкость № 140/1, откуда насосом № 141/3,4 подаётся частично в виде флегмы в колонну № 130/1, а избыток отводится в емкость № 15/1,2 или в емкость № 140» [4].

Из куба колонны № 130/1 тяжелые углеводороды с остатками бензина самотёком поступают на вторую стадию ректификации в колонну № 143.

Имеется возможность приема абсорбента из емкости № 3 в колонну №

143 для извлечения из него бензина.

Обогрев куба колонны № 143 осуществляется выносным кипятильником № 144, в межтрубное пространство которого подается пар давлением 13,0 кгс/см².

Паровой конденсат из кипятильника № 144 через конденсатосборник № 144а отводится на СПК установки Д-4.

«Пары углеводородов, выходящие сверху колонны № 143, поступают в межтрубное пространство конденсатора № 145, охлаждаемого оборотной водой. Несконденсированные углеводороды из конденсатора № 145 поступают для дальнейшей конденсации в межтрубное пространство конденсатора № 145а, охлаждаемого рассолом, циркулирующим в трубном пространстве» [15].

Пары углеводородов, не сконденсированные в конденсаторе № 145а, подаются в линию всаса вакуумного насоса № 148/1,2. Имеется возможность отдувки из конденсатора № 145а подать на факел через емкость № 159, минуя насос № 148/1,2, водоотделительный бачок № 148а/1,2 и каплеотбойник № 149.

Для более полного извлечения бензина колонна № 143 работает под вакуумом.

Вакуум в колонне № 143 выдерживается регулятором давления поз. 860, регулирующий клапан установлен на линии азота (ингаза) в линию отдувок из конденсатора № 145а к насосу № 148/1,2.

Отдувки из вакуумного насоса № 148/1,2 через водоотделительный бачок №148а/1,2 и каплеотбойник № 149 подаются в факельную систему через емкость № 159.

«Сконденсированный бензин из конденсаторов № 145, 145а сливается в емкость № 140, откуда насосом № 141/1,2 подаётся частично в виде флегмы в колонну № 143, в емкость № 26 для обмена абсорбента, а избыток в виде готового продукта в емкость № 15/1,2» [19].

Периодически углеводородный конденсат из ёмкости № 140 подаётся на

установку Д-4 для приготовления раствора ингибитора. Водный слой из емкости № 140 сливают в отпарной бачок № 51.

Для защиты емкости № 140 от завышения давления установлен блок ППК ($P_{\text{откр}} = 6,0 \text{ кгс/см}^2$). Сброс после ППК производится через емкость № 158 в факельную сеть.

Тяжелые углеводороды из куба колонны № 143 выводятся в емкость № 40а.

2.2.11 Получение и откачка бензина

Фракция бензина от насоса № 141/1,2 принимается в одну из емкостей № 15/1,2 для заправки ее ингибитором (Агидол) с целью увеличения индукционного периода.

Загрузка расчетного количества ингибитора (Агидол) производится через воронку в емкость № 15а, предварительно продутую от остатков бензина.

«Для предотвращения попадания нерастворенного ингибитора (Агидол) во всасывающую линию насосов № 13/1,2,3 внутри емкости № 15а на трубопроводе выхода установлена сетка» [20].

Бензин, заправленная ингибитором (Агидол) из емкости № 15/1,2 насосом № 13/1,2,3 подается в отделение Д-12-13-И-15.

С целью увеличения выработки бензина на всас насосов № 13/1,2,3 подается метанол.

Вывод к главе 2:

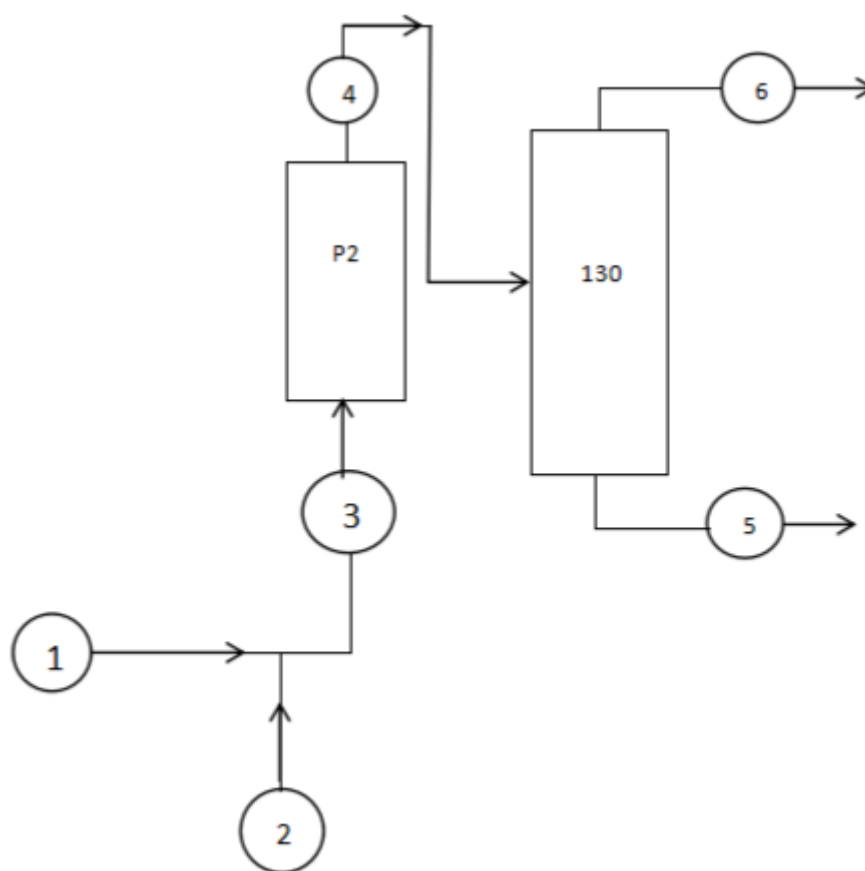
Процесс синтеза олигомеризата из бутиленовой фракции осуществляется при высоких температурах, в условиях избыточного давления ($p=2,0-9,0 \text{ кгс/см}^2$) и повышенных температур ($T=280-460^\circ\text{C}$) на катализаторе ИК-17М в высокооктановые компоненты.

3 Расчетная часть

3.1 Расчет материальных потоков узла этерификации и стабилизации

3.1.1 Схема материальных потоков

Схема материальных потоков представлена на рисунке 9.



1 - нестабилизированный олигомеризат; 2 - метанол; 3 - смесь нестабилизированный олигомеризата с метанолом; 4 - смесь после реактора; 5 - стабилизированный олигомеризат; 6 - углеводороды C₃-C₄.

Рисунок 9 – Схема материальных потоков узла этерификации и стабилизации олигомеризата бутиленов

3.1.2 Исходные данные для расчета

1. Поток 1 - 18110 кг/ч поступает в реактор 2, согласно данным по приборам позиции п. 6116;
2. Поток 2 (метанол) - 131,7 кг/ч (взяты средние данные за два дня);
3. Поток 5 (кубовая часть) - 4528,7 кг/ч, согласно данным по приборам позиции 832.

Взаимодействие метанола с изобутиленом осуществляется по следующей реакции, представленной на рисунке 10.

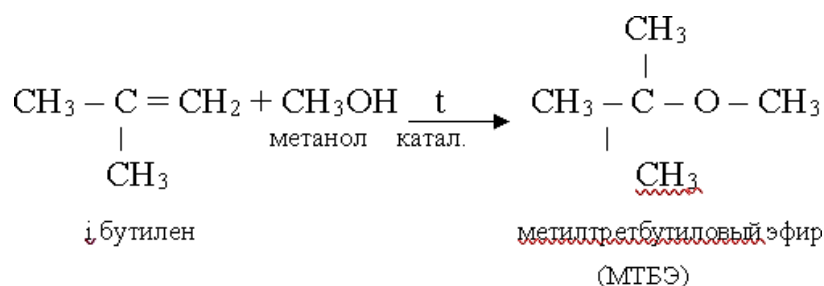


Рисунок 10 – Схема взаимодействия метанола с изобутиленом

3.1.3 Расчет материальных потоков

Рассчитаем среднее содержание каждого компонента С4 фракции верха колонны 130 на основе данных анализа в течение двух дней:

1. Изобутан

$$(30,28 + 29,84 + 28,5 + 27,6) \div 4 = 29,06\% \text{ масс.}$$

2. Изобутилен

$$(3,83 + 4,44 + 4,72 + 4,59) \div 4 = 4,40\% \text{ масс.}$$

3. н - бутан

$$(44,28 + 43,32 + 45,77 + 47,31) \div 4 = 45,17\% \text{ масс.}$$

4. н - бутилен

$$(7,66 + 8,48 + 10,05 + 10,95) \div 4 = 9,29\% \text{ масс.}$$

5. Метанол

$$(0,32 + 0,46 + 0,74 + 0,40) \div 4 = 0,48\% \text{ масс.}$$

6. Тяжелый остаток

$$(0,11 + 0,09 + 0,11 + 0,15) \div 4 = 0,12\% \text{ масс.}$$

7. C₃

$$(13,52 + 13,37 + 10,13 + 9,04) \div 4 = 11,52\% \text{ масс.}$$

Массовый расход нестабилизированного олигомеризата с метанолом (поток 3) находим по формуле 1:

$$G_{\text{поток 1}} + G_{\text{поток 2}} = G_{\text{поток 3}} \quad (1)$$

$$18110 \text{ кг/ч} + 131,7 \text{ кг/ч} = 18241,7 \text{ кг/ч}$$

Массовый расход углеводородов C₃-C₄ (поток 6) находим по формуле (2):

$$G_{\text{поток 1}} + G_{\text{поток 2}} - G_{\text{поток 5}} = G_{\text{поток 6}} \quad (2)$$

$$18110 \text{ кг/ч} + 131,7 \text{ кг/ч} - 4528,7 \text{ кг/ч} = 13713 \text{ кг/ч}$$

Расчёт массы каждого компонента в потоке 6 рассчитаем по следующей формуле (3):

$$G_i = (C_i * G_{\text{поток 6}})/100, \quad (3)$$

где G_i – массовый расход компонента, кг/ч;

C_i – концентрация компонента в C₄ фракции, % масс;

$G_{\text{поток 6}}$ – углеводороды C₃-C₄, фракция, кг/ч.

Рассчитаем массу каждого компонента в составе C₄ фракции верха колонны:

1. Изобутан

$$(13713 \text{ кг/ч} \cdot 29,06\% \text{ масс.})/100 = 3984,6 \text{ кг/ч}$$

2. Изобутилен

$$(13713 \text{ кг/ч} \cdot 4,4\% \text{ масс.})/100 = 603,3 \text{ кг/ч}$$

3. н - бутан

$$(13713 \text{ кг/ч} \cdot 45,17\% \text{ масс.})/100 = 6193,6 \text{ кг/ч}$$

4. н - бутилен

$$(13713 \text{ кг/ч} \cdot 9,29\% \text{ масс.})/100 = 1273,8 \text{ кг/ч}$$

5. Метанол

$$(13713 \text{ кг/ч} \cdot 0,48\% \text{ масс.})/100 = 65,8 \text{ кг/ч}$$

6. Тяжелый остаток

$$(13713 \text{ кг/ч} \cdot 0,12\% \text{ масс.})/100 = 16,5 \text{ кг/ч}$$

7. С₃

$$(13713 \text{ кг/ч} \cdot 11,52\% \text{ масс.})/100 = 1579,6 \text{ кг/ч}$$

Количество прореагировавшего метанола рассчитывается по формуле

(4):

$$G_{\text{поток 3}} - G_{\text{метанол поток 6}} = G_{\text{метанол прор.}} \quad (4)$$

$$131,7 \text{ кг/ч} - 65,8 \text{ кг/ч} = 65,8 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем по реакции количество прореагировавшего изобутилена по формуле (5):

$$F_i = G_i / M_i, \quad (5)$$

где F_i – мольный расход компонента, кмоль/ч;

M_i – молярная масса компонента.

$$F_{\text{СНЗОН}} = 65,9 \text{ кг/ч} / 32,04 \text{ кг/кмоль} = 2,0568 \text{ кмоль}$$

$$F_{\text{СНЗОН}} = F_{i-\text{бутилен}} = 2,0568 \text{ кмоль}$$

$$G(i - \text{бутилен}) = 2,0568 \text{ кмоль} \cdot 56,11 \text{ кг/кмоль} = 115,4 \text{ кг/ч}$$

$$G(i - \text{бутилен}) = 115,4 \text{ кг/ч} + 603,3 \text{ кг/ч} = 718,7 \text{ кг/ч} -$$

поступает на входе

Рассчитаем количество МТБЭ по реакции:

т.к. $F_{\text{МТБЭ}} = 2,0568 \text{ кмоль}$, следовательно

$$G_{\text{МТБЭ}} = 2,0568 \text{ кмоль} \cdot 88,15 \text{ г/кмоль} = 181,30 \text{ кг/ч}$$

3.1.4 Результаты расчета материальных потоков

Результаты расчета материальных потоков приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчета материальных потоков

Наименование компонентов	1		2		3		4		5		6	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
Изобутан	3984,4	22			3984,4	21,84	3984,4	21,84			3984,4	29,06
Изобутилен	718,7	3,97			718,7	3,94	603,3	3,31			603,3	4,40
Н-бутан	6193,3	34,2			6193,3	33,95	6193,3	33,95			6193,3	45,16
Н-бутилен	1273,8	7,03			1273,8	6,98	1273,8	6,98			1273,8	9,29
Метанол	-	-	131,7	100	131,7	0,72	65,8	0,36			65,8	0,48
Тяжелый остаток	15,8	0,09			15,8	0,09	15,8	0,09			15,8	0,12
СЗ	1576,8	8,7			1576,8	8,64	1576,8	8,64			1576,8	11,5
Олигомеризат	4347	24			4347	23,83	4347	23,83	4347	96	-	-
МТБЭ	-	-					181,3	0,99	181,3	4	-	-
итого	18110	100	131,7	100	18241,7	100	18241,7	100	4528,3	100	13713,2	100

3.1.5 Расчет материальных потоков (февраль)

Количество прореагировавшего метанола рассчитывается по формуле (4):

$$G_{\text{поток 3}} - G_{\text{метанол поток 6}} = G_{\text{метанол прор.}} \quad (4)$$
$$203,3 \text{ кг/ч} - 29,82 \text{ кг/ч} = 173,48 \text{ кг/ч}$$

$$F_i = G_i / M_i, \quad (5)$$

где F_i – мольный расход компонента, кмоль/ч;

M_i – молярная масса компонента.

$$F_{\text{СНЗОН}} = 173,48 \text{ кг/ч} / 32,04 \text{ кг/кмоль} = 5,4213 \text{ кмоль}$$

$$F_{\text{СНЗОН}} = F_{i-\text{бутилен}} = 5,4213 \text{ кмоль}$$

$$G(i - \text{бутилен}) = 5,4213 \text{ кмоль} \cdot 56,11 \text{ кг/кмоль} = 304,2 \text{ кг/ч}$$

$$G(i - \text{бутилен}) = 304,2 \text{ кг/ч} + 479,8 \text{ кг/ч} = 784 \text{ кг/ч} - \text{поступает}$$

на входе

Рассчитаем количество МТБЭ по реакции:

т.к. $F_{\text{МТБЭ}} = 5,4213 \text{ кмоль}$, следовательно

$$G_{\text{МТБЭ}} = 5,4213 \text{ кмоль} \cdot 88,15 \text{ г/кмоль} = 477,89 \text{ кг/ч}$$

3.1.6 Результаты расчета материальных потоков (февраль)

Результаты расчета материальных потоков приведены в таблице 4.

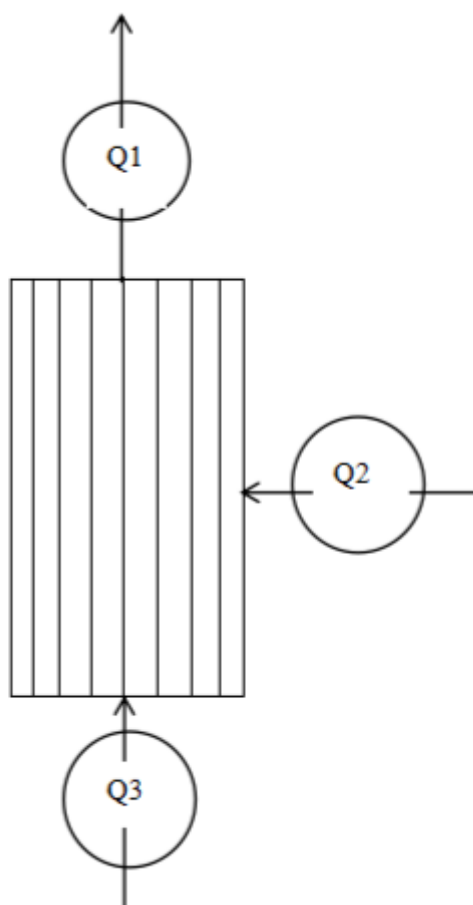
Таблица 4 – Результаты расчета материальных потоков

Наименование компонентов	1		2		3		4		5		6	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
Изобутан	3984,4	22			3984,4	21,84	3984,4	21,49			3984,4	29,06
Изобутилен	784	4,28			784	4,30	479,80	2,59			479,80	3,54
Н-бутан	6193,3	34,2			6193,3	33,95	6193,3	33,41			6193,3	45,16
Н-бутилен	1273,8	7,03			1273,8	6,98	1273,8	6,87			1273,8	9,29
Метанол	-	-	203,3	100	203,3	1,11	29,82	0,16			29,82	0,22
Тяжелый остаток	15,8	0,09			15,8	0,09	15,8	0,09			15,8	0,12
СЗ	1576,8	8,7			1576,8	8,64	1576,8	8,51			1576,8	11,5
Олигомеризат	4347	24			4347	23,83	4347	23,45	4347	90	-	-
МТБЭ	-	-					477,89	2,58	477,89	10	-	-
итого	18298, 79	100	131,7	100	18241,7	100	18538,2 9	100	4824,9	100	13713, 2	100

3.2 Расчет тепловых потоков реактора

3.2.1 Схема тепловых потоков

Схема тепловых потоков представлена на рисунке 11.



Q1 - тепловой поток олигомеризата на выходе из реактора, кДж;

Q2 - тепло, подводимое к реактору, кДж;

Q3 - тепловой поток фракции на входе в реактор, кДж.

Рисунок 11 – Схема тепловых потоков реактора P2

Уравнение теплового баланса в общем виде показано в формуле (6):

$$Q1 = Q2 + Q3 \quad (6)$$

Таблица 5 – Справочные значения теплоёмкости компонентов потока 6 при температурах 30 и 40°С

Компоненты	Удельная	массовая	Удельная	массовая
	теплоемкость кДж/кг·°С	(30°С),	теплоемкость кДж/кг·°С	(40°С),
изобутан	2,407		2,448	
изобутилен	2,359		2,398	
н-бутан	2,567		2,629	
н-бутилен	2,368		2,428	
пропилен	2,663		2,759	
метанол	2,583		2,669	
2,4,4 - триметилпентен	2,057		2,103	
гексан (тяжелый остаток)	1,683		1,727	

3.2.2 Расчет тепловых потоков

Тепловой поток Q2 рассчитаем согласно формулам (7) и (8):

$$Q_2 = (t_{\text{вых}} - t_{\text{вх}}) \sum G_i \cdot C_{pi30} \quad (7)$$

$$Q_2 = (t_{\text{вых}} - t_{\text{вх}}) \sum G_i \cdot C_{pi40} \quad (8)$$

Расчет физического тепла потока 2 при температуре 300К по формуле (7):

$$Q_2 = (60 - 0) \cdot [(3984,4 \cdot 2,407) + (718,7 \cdot 2,359) + (6193,3 \cdot 2,567) + (1273,8 \cdot 2,368) + (131,7 \cdot 2,583) + (15,8 \cdot 1,683) + (1576,8 \cdot 2,663) + (4347 \cdot 2,057)] = 2622493,8 \text{ кДж/ч}$$

Расчет физического тепла потока 3 при температуре 310К по формуле (8):

$$Q_2 = (60 - 20) \cdot [(3984,4 \cdot 2,448) + (718,7 \cdot 2,398) + (6193,3 \cdot 2,629) + (1273,8 \cdot 2,428) + (131,7 \cdot 2,669) + (15,8 \cdot 1,727) + (1576,8 \cdot 2,759) + (4347 \cdot 2,103)] = 1788926,4 \text{ кДж/ч}$$

Находим разницу температур:

$$\Delta t_6 = 102^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_M = 12^\circ\text{C}$$

Рассчитаем среднюю логарифмическую разность температур, используя формулу (12):

$$\Delta t_{cp} = \frac{(\Delta t_6 - \Delta t_M)}{\ln \frac{\Delta t_6}{\Delta t_M}} \quad (12)$$

$$\Delta t_{cp} = \frac{(102^\circ\text{C} - 12^\circ\text{C})}{\ln \frac{102^\circ\text{C}}{12^\circ\text{C}}}$$

$$\Delta t_{cp} = 42,05^\circ\text{C}$$

$$S_1 = \frac{2622493,8 \text{ кДж/ч}}{702 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}) \cdot 42,05^\circ\text{C}} = 88,84 \text{ м}^2$$

Схема теплообмена 2 случая представлена на рисунке 13.

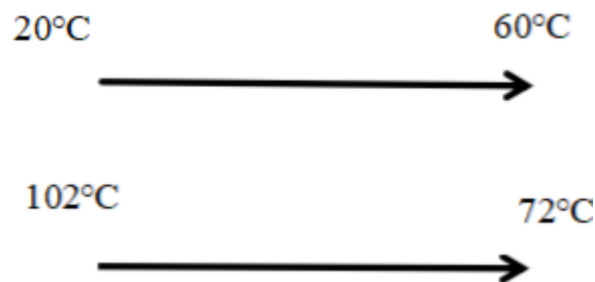


Рисунок 13 – Схема теплообмена случай 2 (лето)

Находим разницу температур:

$$\Delta t_6 = 82^\circ\text{C}$$

$$\Delta t_M = 12^\circ\text{C}$$

Среднюю температуру рассчитаем по логарифмической разнице температур, используя формулу (12):

$$\Delta t_{cp} = \frac{(82^\circ\text{C} - 12^\circ\text{C})}{\ln \frac{82^\circ\text{C}}{12^\circ\text{C}}}$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = 36,42^{\circ}\text{C}$$

$$S_2 = \frac{1788926,4 \text{ кДж/ч}}{702 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}) \cdot 36,42^{\circ}\text{C}} = 69,97 \text{ м}^2$$

Вывод: из полной поверхности трубчатого реактора P2 ($722,12 \text{ м}^2$) часть, а именно $88,84 \text{ м}^2$ необходимо для нагрева реакционной смеси до 60°C и катализатор находящийся в этой области теплообмена работает неэффективно.

Определим полный V трубного пространства реактора P2 по формуле (13):

$$V = \frac{n\pi D^2}{4} \cdot l \quad (13)$$

$$V = 1691 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,034^2 \text{ м}^2}{4} \cdot 4 \text{ м} = 6,138 \text{ м}^3$$

Определим высоту трубок ректора P2, необходимую для нагрева поверхности теплообмена при площади $88,84 \text{ м}^2$, используя формулу (9):

$$S = n \cdot \pi \cdot d \cdot l \quad (9), \text{ отсюда}$$

$$l = \frac{S}{n \cdot \pi \cdot d}$$

$$\frac{88,84 \text{ м}^2}{1691 \cdot 3,14 \cdot 4 \text{ м}} \cdot 100 = 0,418 \text{ м}$$

Рассчитаем объем трубок ректора P2 для нагрева исходной смеси по формуле (13):

$$V = 1691 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,034^2 \text{ м}^2}{4} \cdot 0,418 \text{ м} = 0,641 \text{ м}^3$$

Согласно ГОСТ 6533-8: $D_{\text{нар}} = 2000 \text{ мм}$, $h = 550 \text{ мм}$, $V_{\text{крышки}} = 1,2309 \text{ м}^3$.

$V_{\text{общ}} = 6,138 \text{ м}^3 + 1,2309 \text{ м}^3 = 7,369 \text{ м}^3$ - общий объем заполненный катализатором

Соответственно общий «неработающий» объем будет равен:

$$V_{\text{общ}} = 1,2309 \text{ м}^3 + 0,641 \text{ м}^3 = 1,872 \text{ м}^3,$$

$$\frac{1,872 \text{ м}^3}{7,369 \text{ м}^3} \cdot 100 = 25,4 \%$$

- длина 1,9 м;
- обозначение ТС-1-80-6-2К.

Схема теплообмена для летнего случая представлена на рисунке 15.

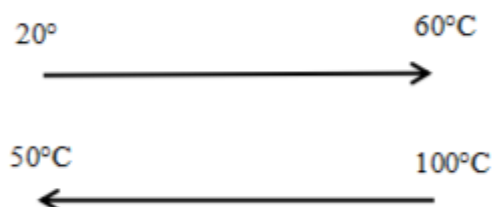


Рисунок 15 – Схема противоточного теплообмена (летний случай)

Находим разницу температур:

$$\Delta t_{\delta} = 40^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{м}} = 30^{\circ}\text{C}$$

Рассчитаем среднюю температуру:

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{(40^{\circ}\text{C} + 30^{\circ}\text{C})}{2}$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = 35^{\circ}\text{C}$$

Используя формулу (11), рассчитаем поверхность теплообмена

$$S = \frac{Q_2}{Kq \cdot \Delta t}$$

$$S_1 = \frac{1788926,4 \text{ кДж/ч}}{702 \text{ кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}) \cdot 35^{\circ}\text{C}} = 72,81 \text{ м}^2$$

Выбираем теплообменник согласно ГОСТ 34347–2017.

Основные размеры выбранного аппарата:

- поверхность теплообмена составляет 80 м²;
- высота 2 м;
- ширина 1,7 м;
- длина 1,5 м;
- обозначение ТС-63-10-1У.

3.4 Расчет материальных потоков при максимальной степени превращения изобутилена

3.4.1 Исходные данные

1. 13713,2 кг/ч - 6 поток
2. 603,3 кг/ч - количество изобутилена (4 поток)
3. C4 фракция (6 поток) - 99,7%
4. СНЗОН - 0,3%

3.4.2 Расчет материальных потоков

13713,2 кг/ч – 603,3 кг/ч = 13109,9 кг/ч - 6 поток при полной реакции изобутилена

$$\frac{13109,9 \text{ кг/ч}}{x} = \frac{99,7\%}{0,3\%},$$

где 99,7% - C4 фракция (6 поток);

0,3% - СНЗОН

$$x = 39,4 \text{ кг}$$

$$n_{i-\text{бутилен}} = 718,7 \text{ кг} \div 56,106 \text{ кг/кмоль} = 12,81 \text{ кмоль}$$

$$m_{\text{СНЗОН}} = 12,81 \text{ моль} \cdot 32,04 \text{ кг/моль} = 410,4 \text{ кг} - \text{количество метанола по реакции}$$

$$m_{\text{СНЗОН}} = 410,4 \text{ кг} + 39,4 \text{ кг} = 449,8 \text{ кг} - \text{количество метанола для реакции изобутилена}$$

$$n_{\text{СНЗОН}} = 449,8 \text{ кг} \div 32,04 \text{ кг/моль} = 14,04 \text{ кмоль}$$

$$m_{\text{МТБЭ}} = 14,04 \text{ моль} \cdot 88,15 \text{ г/моль} = 1237,51 \text{ кг}$$

3.4.3 Результаты расчета материальных потоков

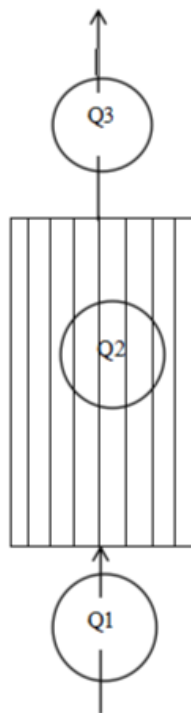
Результаты расчета материальных потоков приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Расчет материальных потоков

Наименование компонентов	1		2		3		4		5		6	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
Изобутан	3984,4	22			3984,4	21,47	3984,4	20,88			3984,4	29,53
Изобутилен	718,7	3,97			718,7	3,87	0	0			0	0
Н-бутан	6193,3	34,2			6193,3	33,37	6193,3	32,46			6193,3	45,9
Н-бутилен	1273,8	7,03			1273,8	6,86	1273,8	6,68			1273,8	9,44
Метанол	-	-	449,8	100	449,8	2,42	39,4	0,21			39,4	0,29
Тяжелый остаток	15,8	0,09			15,8	0,09	15,8	0,08			15,8	0,12
СЗ	1576,8	8,7			1576,8	8,50	1576,8	8,26			1576,8	11,7
Олигомеризат	4347	24			4347	23,42	4347	22,78	4347	77,8	-	-
МТБЭ	-	-			-		1237,51	6,49	1237,5	22,2	-	-
итого	18110	100	449,8	100	18241,7	100	18241,7	100	5584,5	100	13493,9	100

3.5 Расчет разогрева реакционной массы за счет теплоты реакции

Схема тепловых потоков представлена на рисунке 16.



Q1 - тепло подводимое к реактору, кДж;
Q2 - тепло внутри P2, кДж;
Q3 - тепловой поток олигомеризата на выходе из реактора, кДж.

Рисунок 16 – Схема тепловых потоков

Уравнение теплового баланса в общем виде показано в формуле (14):

$$Q3 = Q1 + Q2 \quad (14)$$

В таблице 7 приведены справочные значения теплоёмкости компонентов потока б при температурах 30 и 40°C.

Таблица 7 – Справочные значения теплоёмкости компонентов потока б при температурах 30 и 40°C

Компоненты	Удельная массовая теплоемкость (60°C), кДж/кг·°C
изобутан	2,531
изобутилен	2,476
Н-бутан	2,772
Н-бутилен	2,555
пропилен	2,951
метанол	2,776
2,4,4 -триметилпентен	2,196
гексан (тяжелый остаток)	2,375
МТБЭ	2,198

Тепло подводимое к реактору находим по формуле (15):

$$Q1 = t_n \cdot \Sigma Gi \cdot C_{pi60} \quad (15)$$

$$Q1 = 60 \cdot (2,531 \cdot 3984,4 + 2,476 \cdot 718,7 + 2,772 \cdot 6193,3 + 2,555 \cdot 1273,8 + 2,776 \cdot 449,8 + 2,375 \cdot 15,8 + 2,951 \cdot 1576,8 + 2,196 \cdot 4347) = 2866303,8 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой эффект реакции $q = 12 \text{ ккал} = 50,242 \text{ кДж}$.

Тепло внутри реактора находим по формуле (16):

$$Q2 = F_{i\text{-бутилен}} \cdot q \quad (16)$$

$$F_{i\text{-бутилен}} = \frac{718,7 \text{ кг} \cdot 1000 \text{ г/кг}}{56,106 \text{ г/моль}} = 12809,7 \text{ моль}$$

$$Q2 = 12809,7 \text{ моль} \cdot 50,242 \text{ кДж} = 643584,9 \text{ кДж}$$

Согласно формуле (14):

$$Q3 = 643584,9 \text{ кДж} + 2866303,8 \text{ кДж} = 3509888,7 \text{ кДж}$$

Также тепло выходящее из реактора можем найти по формуле (17):

$$Q3 = t_k \cdot \Sigma Gi \cdot C_{pi60}, \text{ отсюда} \quad (17)$$

$$t_k = \frac{Q3}{\Sigma mi \cdot C_{pi60}} \quad (18)$$

$$t_k = \frac{3509888,7}{47573} = 73,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

3.6 Расчет материальных потоков при степени превращения изобутилена 70%

Определим количество изобутилена в 4 потоке:

$$784 \text{ кг/ч} \cdot 0,3 = 235,2 \text{ кг/ч}$$

Определим количество прореагировавшего изобутилена при степени превращения 70%:

$$784 \text{ кг/ч} - 235,2 \text{ кг/ч} = 548,8 \text{ кг/ч}$$

$$F_{i\text{-бутилен}} = 548,8 \text{ кг/ч} / 56,11 \text{ кг/кмоль} = 9,7808 \text{ кмоль}$$

$$F_{\text{СНЗОН}} = F_{i\text{-бутилен}} = 9,7808 \text{ кмоль}$$

$$G(\text{СНЗОН}) = 9,7808 \text{ кмоль} \cdot 32,04 \text{ кг/кмоль} = 313,37 \text{ кг/ч} -$$

необходимо подать метанола

Рассчитаем количество МТБЭ по реакции:

т.к. $F_{\text{МТБЭ}} = 9,7808 \text{ кмоль}$, следовательно

$$G_{\text{МТБЭ}} = 9,7808 \text{ кмоль} \cdot 88,15 \text{ г/кмоль} = 862,18 \text{ кг/ч}$$

3.6.1 Результаты расчета материальных потоков при степени превращения изобутилена 70%

Результаты расчета материальных потоков приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты расчета материальных потоков

Наименование компонентов	1		2		3		4		5		6	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
Изобутан	3984,4	22			3984,4	21,84	3984,4	21,49			3984,4	29,06
Изобутилен	784	3,29			784	3,26	235,2	2,59			235,2	3,54
Н-бутан	6193,3	34,2			6193,3	33,95	6193,3	33,41			6193,3	45,16
Н-бутилен	1273,8	7,03			1273,8	6,98	1273,8	6,87			1273,8	9,29
Метанол	-	-	343,2	100	343,2	1,11	29,82	0,16			29,82	0,22
Тяжелый остаток	15,8	0,09			15,8	0,09	15,8	0,09			15,8	0,12
СЗ	1576,8	8,7			1576,8	8,64	1576,8	8,51			1576,8	11,5
Олигомеризат	4347	24			4347	23,83	4347	23,45	4347	90	-	-
МТБЭ	-	-					477,89	2,58	862,18	10	-	-
итого	18298,79	100	131,7	100	18241,7	100	18538,29	100	5209,18	100	13713,2	100

Вывод к 3 главе:

Произведены расчеты материальных и тепловых потоков реакторного блока этерефикации нестабилизированного олигомеризата, проведен тепловой расчет реактора Р2, определены размеры внедряемого теплообменного аппарата.

Заключение

В данной выпускной квалифицированной работе проанализированы основные аспекты процесса олигомеризации лёгких алкенов с целью синтеза добавки высокооктановой метанольной для топливных композиций. Изучены физико-химические закономерности, включая механизм реакции, кинетические особенности и применяемые каталитические системы.

Изучена технологическая схема и технологические режимы работы установки синтеза ДВМ на ООО «Тольяттикаучук».

Выявлена неэффективная работа реакторного блока Р2 этерификации нестабилизированного олигомеризата.

Произведены расчёты материальных и тепловых потоков блока этерификации нестабилизированного олигомеризата.

Проведён тепловой расчёт реактора Р2, в котором совмещены процессы нагрева исходной смеси и этерификации изобутилена. Показано, что 26,9% объёма загружаемого катализатора работает неэффективно из-за низкой температуры.

Предложено производить предварительный нагрев, в связи с этим рассчитан теплообменник. Определены основные размеры внедряемого теплообменника.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Баховский, В. В., & Куропаткин, Ю. В. (2004). Теплофизические свойства газов и жидкостей: Справочник. — 100 с. — ISBN 978-5-9239-1144-2. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/133738> (дата обращения: 19.11.2023).
2. Боруцкий П.Н. // В кн. Ю.В. Поконова. Нефть и нефтепродукты. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2003. С. 878. [Boruckij P.N. In Ju.V. Pokonov. Neft' i nefteprodukty. Sankt-Peterburg: ANO NPO «Mir i Sem' ja», 2003, P. 878].
3. Вагафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей/ Н.Б. Варгафтик. 2-е издание, переработанное и дополненное. — М.: Наука, 1972. — 721 с. (дата обращения 10.12.2023)
4. ГОСТ 2.782-96 ЕСКД. Обозначения условные графические. Машины гидравлические и пневматические. - Взамен ГОСТ 2.782-68. Введ 01.01.1998. — М: Изд-во стандартов, 1998;
5. ГОСТ 21.101-97 Основные требования к проектной и рабочей документации. - Взамен ГОСТ 21.101-93. Введ 01.04.1998. — М: Изд-во стандартов;
6. Гутник С.П., Кадоркина Г.А., Сосонко В.Е., Примеры и задачи по технологии органического синтеза.-М.: Химия, 2012, с.496.
7. Евзарихин Е.И., Любарский Г.Д. Кинетика и катализ №6, 1966. с.1085-1088.
8. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза. Учебник для техникумов.- М.: Химия , 2013. 400 с.
9. Коренев К.Д., Заворотный В.А., Белов П.С., Капустин П.П. Сульфокатиониты – катализаторы современных нефтехимических процессов. 2019. С. 1-10.
10. Лавренов А. В., Дуплякин В. К. Олигомеризация бутенов на борат содержащем оксиде алюминия // Кинетика и катализ. –2009. –Т. 50. –Но 2. – С. 249-255.

11. Лавренов А. В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А. Гетерогенная олигомеризация легких алкенов:80 лет в нефтепереработке. Обзор / Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности, 2016. – С. 115-125.
12. Лебедев, Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манакон, В. Ф. Швец; под ред. Н. Н. Лебедева. — 2-е изд. перераб. — М.: Химия, 1984. — 376 с. Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/1343738> (дата обращения: 10.11.2023).
13. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефте-химического синтеза [Текст] / Н.Н. Лебедев. — М.: Химия, 1988. — 592 с.
14. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
15. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
16. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – СПб: Лань, 2018. – 576 с.
17. Процессы и аппараты химической промышленности. Под ред. Члкор. АН ССР Г.Г. Романова, Л., Химия, 1989. Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/133738> (дата обращения: 12.10.2023).
18. Технологический регламент производства добавки высокооктановой ТР-Д-3-5, Д-6-2-25-14 / ОАО «Тольяттикаучук». – Тольятти, 2009.
19. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Из-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
20. Филиппов В.В. Теплообмен в химической технологии. Теория. Основы проектирования: учебн. пособие – Самара, СамГТУ, 2014, 197 с.

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

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

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

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

25. 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.

