

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

## БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модернизация блока этерификации нестабильного олигомеризата  
извлечением бутановой фракции из отдувок абгаза»

Студент

Т.А. Сидорова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

Ю.Н. Орлов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_\_ г.

Тольятти 2018

## АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа выполнена на 64 с., содержит 17 рисунков, 11 таблиц, 5л. графического материала, использовано 47 источника литературы.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ, БУТАН-БУТИЛЕНОВАЯ ФРАКЦИЯ, ББФ, АБГАЗ, ВЫДЕЛЕНИЕ БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ, ПЛАСТИНЧАТЫЙ ТЕПЛООБМЕННИК, СИБУРТОЛЬЯТТИ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.

Объектом исследования является Производство Бутадиена и ДВМ по технологии получения высокооктановой добавки метанольной на предприятии ООО «СибурТольятти».

Цель бакалаврской работы: модернизация технологической схемы процесса блока этерификации нестабильного олигомеризата с целью сокращения выбросов легких углеводородов на факел и извлечение дополнительного количества бутановой фракции из несконденсированного контактного газа(отдувок абгаза).

Бакалаврская работа включает в себя следующие разделы: литературный обзор, технологическая часть.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса олигомеризации ББФ: химизм и механизм процесса, применяемые катализаторы и технологическое оформление процесса.

В технологической части проекта предложен способ модернизации схемы процесса, произведены расчеты материального и теплового балансов, а также конструктивный расчет пластинчатого конденсатора.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ВВЕДЕНИЕ

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	5
1.1 Общая характеристика процессов олигомеризации легких алкенов	5
1.1.1 Химизм и механизм процесса .....	10
1.1.2 Катализаторы процесса.....	18
1.2 Описание технологической схемы процесса.....	29
1.3 Характеристика сырья и готовой продукции .....	40
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	45
2.1 Описание способа модернизации процесса.....	45
2.2 Материальный баланс процесса.....	47
2.3 Тепловой баланс процесса.....	51
2.4 Расчет пластинчатого конденсатора.....	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	58
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	60

## ВВЕДЕНИЕ

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

В процессах нефтепереработки выделяется значительное количество олефинов. Именно это является одной из причин повышенного внимания к ним как к сырью процесса олигомеризации. Пиролиз, дегидрирование парафинов, процессы крекинга (термического и каталитического) и т.д. – это процессы, в результате которых выделяются алкены. Поэтому, одним из наиболее эффективных направлений использования много тоннажных ресурсов этих газов является синтез жидких углеводородов как высокооктановых компонентов жидких топлив. В связи с этим технология олигомеризации и последующей этерификации постоянно совершенствуются. Создаются новые катализаторы для осуществления процесса, модернизируется оборудование, с целью не только увеличить выход продукта, но и снизить затраты на сырье.

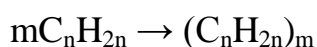
В результате процесса олигомеризации в отдувках производства содержатся ценные газы и их смеси, такие как бутановая фракция.

Целью бакалаврской работы является выявление возможности модернизации технологической схемы процесса олигомеризации на производстве ООО «СибурТольятти» с целью извлечения дополнительного количества бутановой фракции из отдувок производства.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Общая характеристика процессов олигомеризации легких алкенов

Олигомеризация алкенов - процесс ограниченной полимеризации. Данный процесс характеризуется образованием в основном из низших алкенов жидких непредельных продуктов. Образующиеся в процессе олигомеризации молекулы содержат в своем составе от 2 до нескольких десятков фрагментов исходного мономера (обычно от 4 до 20 атомов углерода):



Первым, открывшим олигомеризацию бутилена в среде серной кислоты в присутствии фтористого бора, стал А. М. Бутлеров. В.Н. Ипатьев в начале 20-го века установил возможность протекания высокотемпературной олигомеризации этилена в отсутствие катализатора при повышенном давлении, а также полимеризации этилена и изобутилена в присутствии глинозема, хлоридов цинка и алюминия.

Первый промышленный процесс полимеризации непредельных газов каталитического крекинга в полимер бензин был осуществлен благодаря созданию фосфорнокислотного катализатора [1, 2].

Процесс олигомеризации олефинов может осуществляться до температуры 500°C при атмосферном давлении [3]. Реакция протекает с выделением тепла: на 1 моль алкена, подвергающегося олигомеризации, приходится около 70 кДж тепла, причем в газовой фазе выделение тепла характеризуется большим значением, чем в жидкой. Это является причиной обязательного съема избыточного тепла реакции. Практически неизменным остается и в газовой, и в жидкой фазах значение теплоты последовательного присоединения мономерных фрагментов.

Образующиеся в процессе олигомеризации олефины могут обладать как линейной, так и разветвленной структурой с нахождением двойной связи в  $\alpha$ -положении или внутри углеродной цепочки.

Наиболее ценными продуктами олигомеризации легких алкенов являются углеводороды  $C_6$ – $C_{22}$ , которые в последствии применяются в качестве добавок к моторным топливам. Параметры осуществления процесса подбираются таким образом, чтобы на выходе получить больший процент разветвленных димеров бутена, образующих разветвлённые структуры октанов после процесса гидрирования. В том числе изооктан (2,2,4-триметилпентан) с исследовательским октановым числом (ИОЧ) и моторным октановым числом (МОЧ) равным 100.

При олигомеризации бутенов на кислотных катализаторах основную часть алкенов  $C_8$  составляют 2,2,4-триметилпентен, 2,2,3-триметилпентен, 2,3,4-триметилпентен, 3,4,4-триметилпентен, 2,2-диметилгексен и 3,4-диметилгексен. Структура и количество продуктов процесса олигомеризации легких алкенов находятся в прямой зависимости от условий протекания процесса (температуры, давления), а также природы катализатора. Так распределение продуктов олефинов в олигомеризации этилена на никельсодержащих катализаторах обычно регулируется распределением типа Шульца-Флори, полученного с помощью следующего уравнения:

$$K = \frac{C_{(n+2)}}{C_n} \quad (1.1)$$

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

$C_n$  – число молекул  $\alpha$ -олефинов с длиной цепи  $n$ ;

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

Считается, что в процессе олигомеризации легких алкенов имеют место несколько параллельных и последовательных реакций [4-6].

Алкены  $C_4$  и  $C_6$  также могут димеризоваться (д); помогает им в этом сильная кислотность и/или более высокой концентрация кислотных центров (рис. 1.1). Результатом этих процессов, осуществляющихся по катионному механизму, является образование высших олигомеров с разветвленной цепью. Вклад кислотно катализируемых реакций становится заметным при более высоких температурах и давлениях.

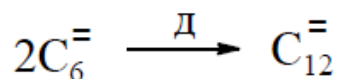
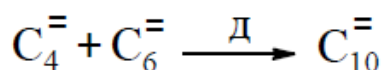
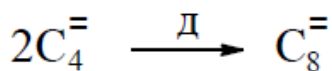
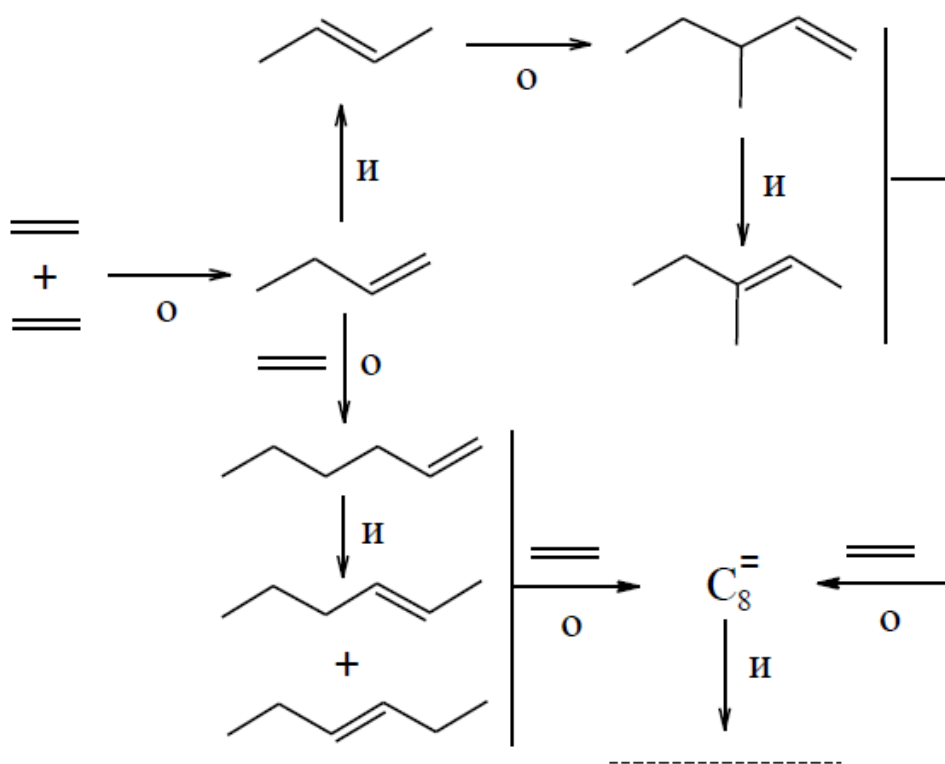


Рисунок 1.1. Схема превращения бутилена на никельсодержащем катализаторе

Наличие катализаторов, обладающих кислотными центрами, является причиной протекания значительной части побочных процессов, снижающих селективность олигомеризации. А именно процессов изомеризации, крекинга, гидрирования /дегидрирования, ароматизации.

Все эти вторичные реакции термодинамические, развиваются с увеличением температуры процесса. На образование большого количества побочных продуктов с различной структурой и свойствами оказывают влияния реакции изомеризации и гидрирования/дегидрирования. За счет олигомеризации образовавшихся продуктов, а также продуктов реакции крекинга повышается количество нежелательных компонентов: предельных (алканов, циклоалканов), ароматических и непредельных (с нечетным числом атомов углерода) углеводородов.

К основным параметрам, влияющим на термодинамическое равновесие реакции олигомеризации, относятся природа катализатора, температура и давление реакции, состав сырьевой смеси и скорость ее подачи. Степень разветвления цепи определяется природой мономера и катализатора, а также условиями процесса.

Состав катализатора, а также его структурные свойства, оказывают прямое влияние на температуру процесса. Возможный диапазон – от комнатной температуры до 375 °С. Диапазон 150-250°С является оптимальным для проведения процесса с использованием твердой фосфорной кислоты (ТФК) в качестве катализатора. Для катализаторов на основе аморфных алюмосиликатов этот диапазон составляет 120-200°С, для цеолитных катализаторов – 190-375°С. Катализаторы на основе ионообменных смол активируют процесс при температуре менее 100°С.

Анион-модифицированные оксиды металлов в составе катализатора олигомеризации активируются при 140–180°С. в то время как сульфатированный диоксид титана – при более чем 28°С. Никельсодержащие



катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металла олигомеризуют этилен при температуре 20°C, а на основе цеолитов и аморфных алюмосиликатов – при 120–150°C.

Для всех катализаторов олигомеризации, не зависимо от природы и структуры, характерно увеличение скорости реакций олигомеризации и крекинга с повышением температуры.

Для процесса олигомеризации характерно уменьшение объема реакционной смеси с течением времени, это является причиной смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции при повышении давления.

Степень олигомеризации, выход целевых продуктов напрямую зависит от состава сырья. Для алкенов характерно снижение активности в процессе олигомеризации в следующем ряду: изобутилен > бутен-1 > бутен-2 > пропилен > этилен.

Степень превращения олефинов и селективность образования тримеров и тетрамеров увеличиваются при снижении объемной скорости подачи сырья [7-9]. Вероятность образования полимеров с высокой молекулярной массой возрастает при проведении процесса при низких температурах. Если же температура процесса достигает высоких значений, в продуктах преобладают димеры. Последующее повышение температуры становится причиной протекания обратного процесса – диолигомеризации.

Степень олигомеризации и селективность процесса ограничиваются диапазоном концентрации реагентов. Высокая концентрация увеличивает выход димеров, т.к. препятствует содимеризации образовавшихся продуктов димеризации и реагента.

### 1.1.1 Химизм и механизм процесса

Олигомеризация бутиленовой фракции – процесс получения высокооктановых компонентов моторных топлив, осуществляемый каталитически при высоких температурах [10].

Синтез осуществляется по следующей схеме (рис. 1.2):

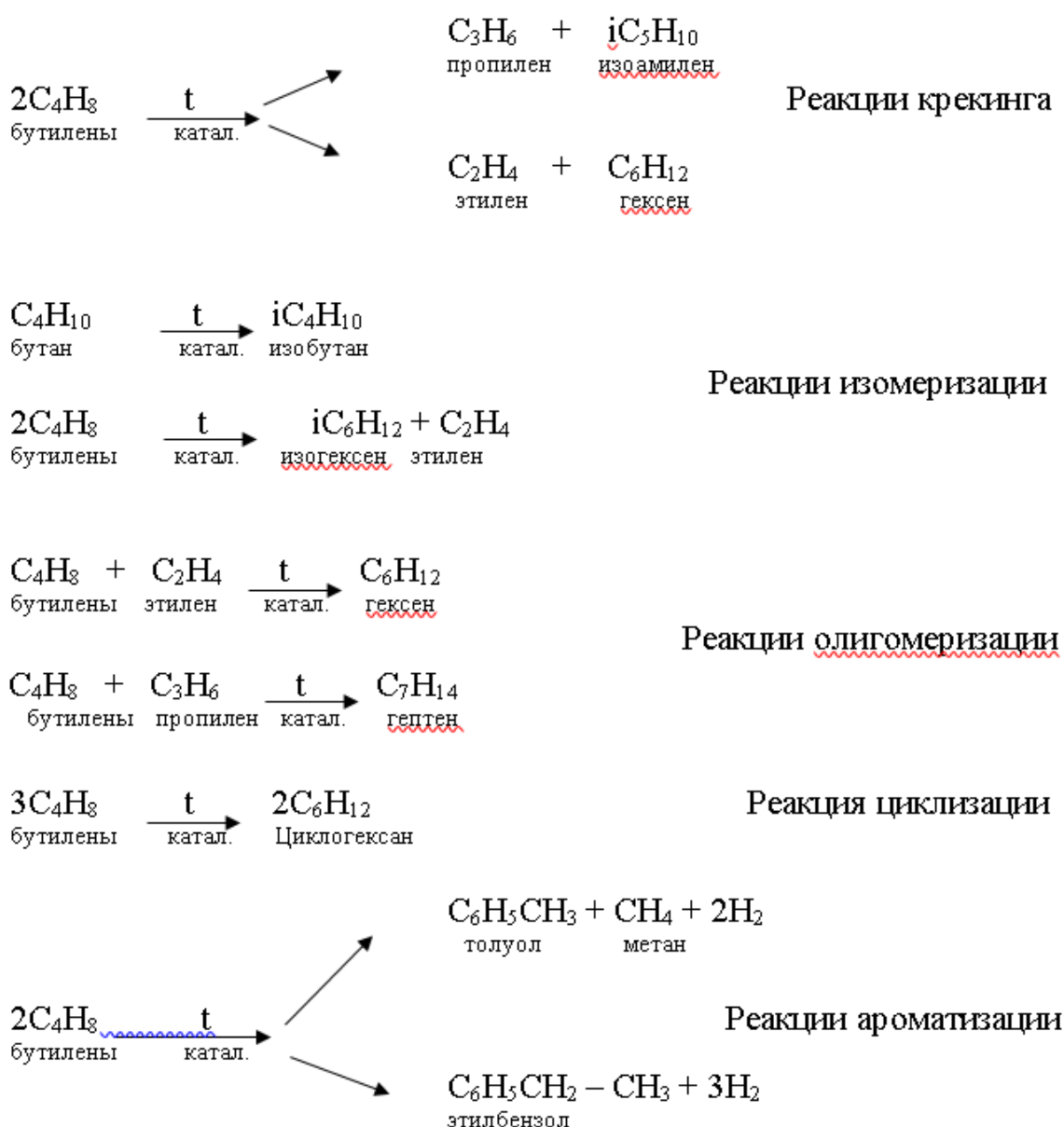


Рисунок 1.2 – Реакции, протекающие в процессе олигомеризации

Помимо описанных реакций в процессе синтеза образуются углеводороды изопарафинового и нафтенового строения.

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.

Таким образом, суммарный тепловой эффект процесса синтеза олигомеризата из бутиленовой фракции положительный.

Этерификация – реакция присоединения метанола к изобутилену, протекающая с выделением тепла - осуществляется согласно следующей схеме (рис. 1.3):

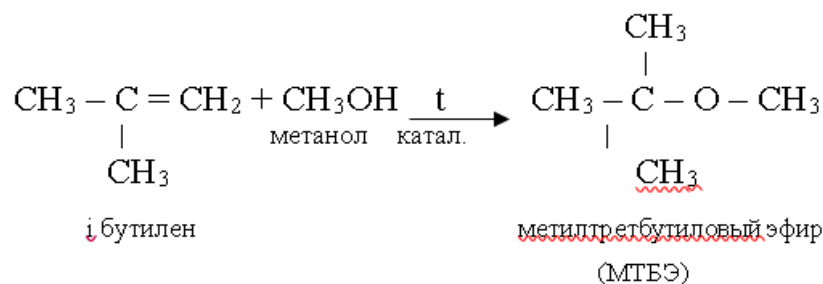


Рисунок 1.3 – Образование МТБЭ

В продуктах олигомеризации содержатся углеводороды  $\text{C}_5$  ( $\gamma$ -i амилен,  $\beta$ -i амилен,  $\alpha$ -i амилен), которые также взаимодействуют с метанолом (рис. 1.4):

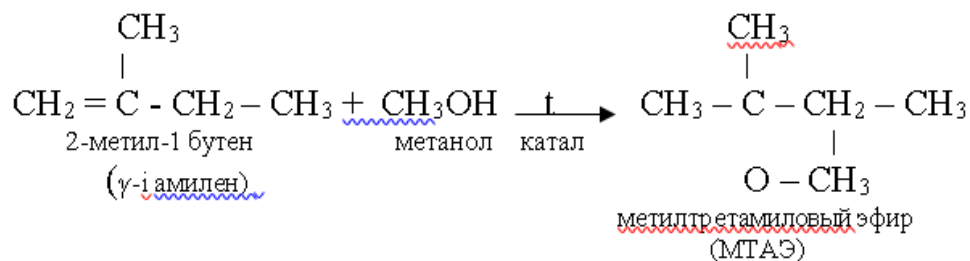


Рисунок 1.4 – Образование МТАЭ

$\beta$ -i амилен реагирует с метанолом, в результате чего образуется МТАЭ. Данному процессу соответствует следующая реакция (рис. 1.5):

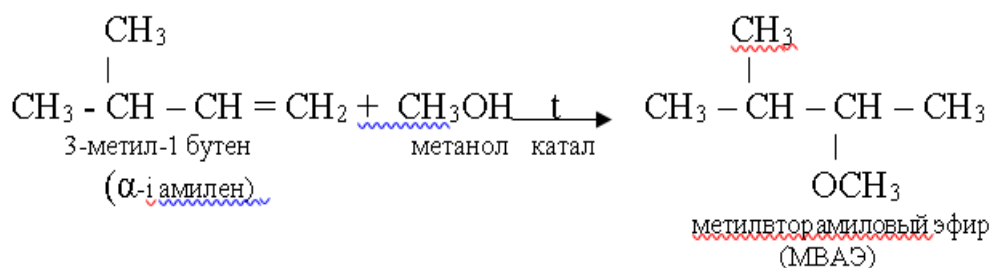


Рисунок 1.5 – Образование МВАЭ

Большое число различных катализаторов вызывают катионную, анионную или радикальную олигомеризацию в зависимости от природы активных промежуточных продуктов (карбокатионов, карбоанионов или свободных радикалов).

На сегодняшний день известно, что процессы олигомеризации алкенов, осуществляемые в жидкой фазе на кислотных катализаторах, протекают по ионному механизму, промежуточными продуктами которого являются карбоний-ионы, а именно карбокатионы.

В качестве катализаторов такого процесса могут быть использованы галогенводородные кислоты, серная или фосфорная кислоты, катализаторы Фриделя–Крафтса типа  $\text{AlCl}_3\text{--HCl}$ , а также множество гетерогенных катализаторов, содержащих на своей поверхности кислотные группы, представленные, например, оксидами металлов, аморфными и кристаллическими алюмосиликатами и т.п.

Из-за повышенной термодинамической стабильности трет-алкилкатионов в сравнении с вторичными или первичными, обусловленной эффектом  $\pi$ -сопряжения, возрастание реакционной способности и активности низкомолекулярных алкенов в присутствии кислотных катализаторов описывается следующим образом: этилен < пропилен < бутилены < изобутилен [11].

Механизм процесса олигомеризации алкенов в присутствии кислотных центров катализаторов впервые был описан Уитмором с использованием

классической теории образования карбений-ионов[12]. Карбокатионы образуются путем присоединения протонов катализатора к молекулам алкенов [13] (рис. 1.6):

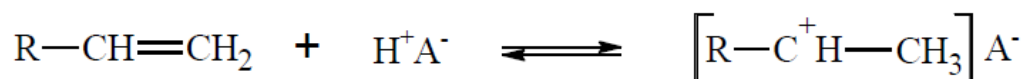


Рисунок 1.6 – Образование карбокатионов

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:

Ниже представлен механизм ступенчатой олигомеризации изобутилена. Согласно уравнениям трет-бутильный карбокатион образуется в результате присоединения к молекуле изоалкена протона катализатора. После чего образовавшийся карбокатион взаимодействует с другой молекулой олефина (рис. 1.7):

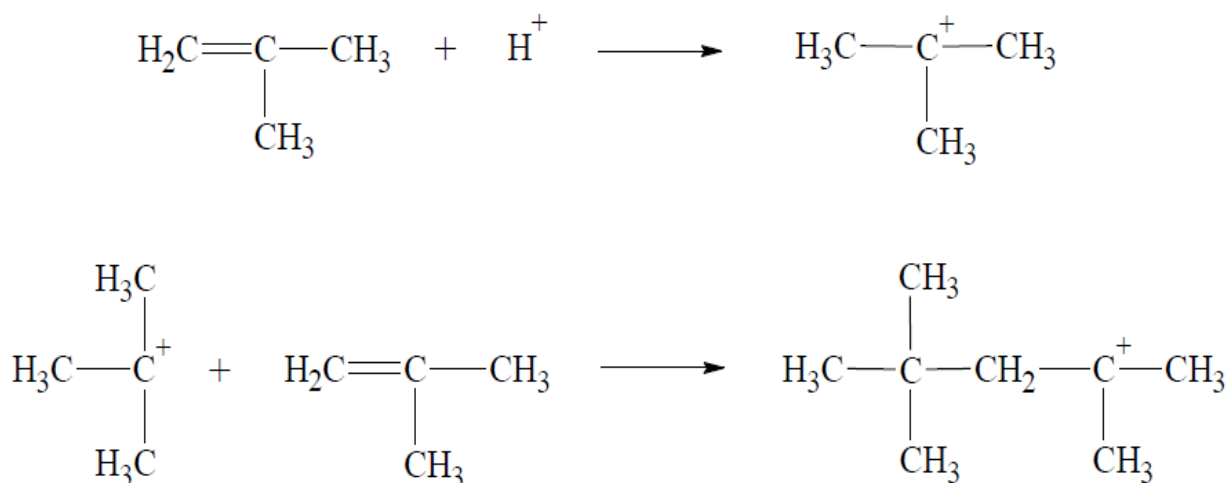


Рисунок 1.7 – Взаимодействие с молекулами алкенов

Образовавшийся в результате такого процесса карбокатион димера - трет-октильный карбокатион – способен к стабилизации или же дальнейшему взаимодействию с молекулой иобутилена. В результате такого

взаимодействия образуется карбокатион тримера. Стабилизация осуществляется за счет отщепления протона от атома углерода, находящегося по соседству с заряженным атомом.

Отрыв протона трет-октильным карбокатионом происходит быстрее от первичного атома углерода, нежели от вторичного, в четыре раза, что определяется дальнейшее соотношение изооктена-1 (I) и изооктена-2 (II) в продуктах реакций (рис. 1.8):

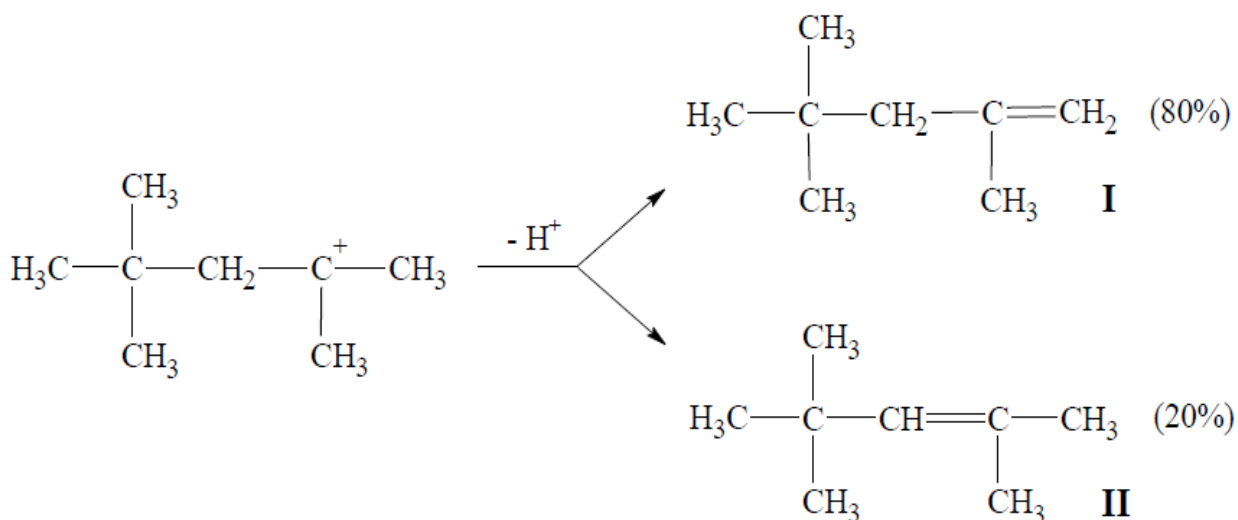


Рисунок 1.8 – Процесс отрыва протона

Степень олигомеризации зависит от скорости реакции роста и обрыва цепи, а именно от отношения их констант. Реакция обрыва цепи – реакция образования олигомера – заключается в отдаче протона катализатору или молекуле олефина. Если в процессе использовать серную или фосфорную кислоты в качестве катализатора, то процесс синтеза олигомера осуществляется с образованием в виде промежуточных продуктов сложных алкиловых эфиров данных кислот (рис. 1.9) [14]. Таким образом, минимальная температура протекания процесса определяется стабильностью образовавшегося эфира, которая уменьшается с ростом молекулярной массы исходного олефина.

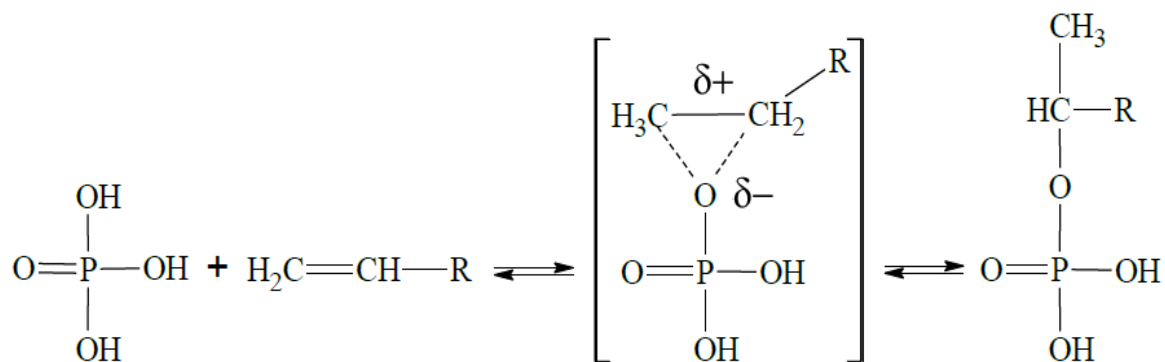


Рисунок 1.9 – Участие в процессе ортофосфорной кислоты

В процессе олигомеризации бутиленов в присутствии сложных эфиров образуются сложные разветвленные структуры триметилпентена. В работе [15] описывается процесс олигомеризации бутена-1 с использованием в качестве катализатора ТФК. В результате образуются триметилпентены в количестве от 31 до 44% и диметилгексены от 26 до 33%. На первом этапе процесса с использованием ТФК образуются три- и тетра замещённые олефины, которые впоследствии подвергаются реакциям крекинга. При этом более легкие алкены подвергаются дальнейшей олигомеризации с образованием тяжелых продуктов.

При использовании в качестве катализатора процесса димеризации н-бутиленов аморфных алюмосиликатов [16] в результате реакции, основанной на стандартном карбокатионном механизме, образуются в основном 3,4-диметилгексены. Также во фракции образованных димеров содержится в небольших количествах триметил- и метилгептены.

В исследовании [17] приведен компонентный анализ продуктов олигомеризации бутена-1, в качестве катализатора которой используется мезопористый алюминий содержащий микрокристаллический кремнезем. В продуктах реакции содержится до 80% диметилгексенов и не более 10% триметилпентенов.

При использовании гетерогенных катализаторов в процессе олигомеризации олефинов механизм процесса соответствует схемам общего

кислотного катализа в растворах. Карбокатионы в такой схеме являются несвободными, т.е. они адсорбированы на поверхности катализаторов, являясь по сути поверхностными алкоксильными частицами или сложными эфирами. Карбокатионные свойства таких структур появляются только в переходных состояниях. Считается, что иницирующей является реакция между кислотными центрами гетерогенного катализатора и  $\pi$ -электронами алкена, в результате которой получается H-связанный предшественник (рис. 1.10 а, б).

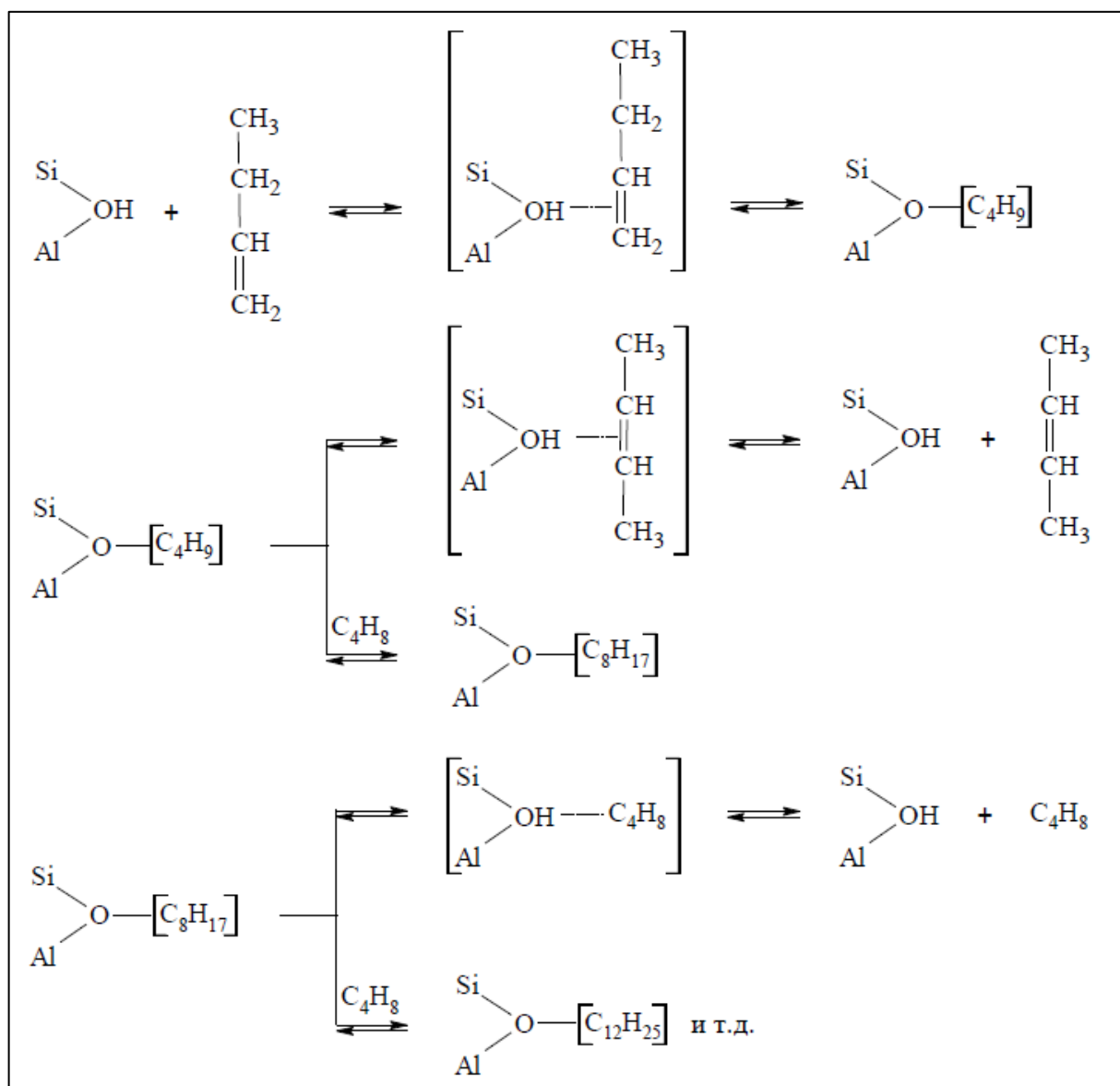


Рисунок 1.10 а - Катионный механизм олигомеризации 1-бутена на цеолитном катализаторе



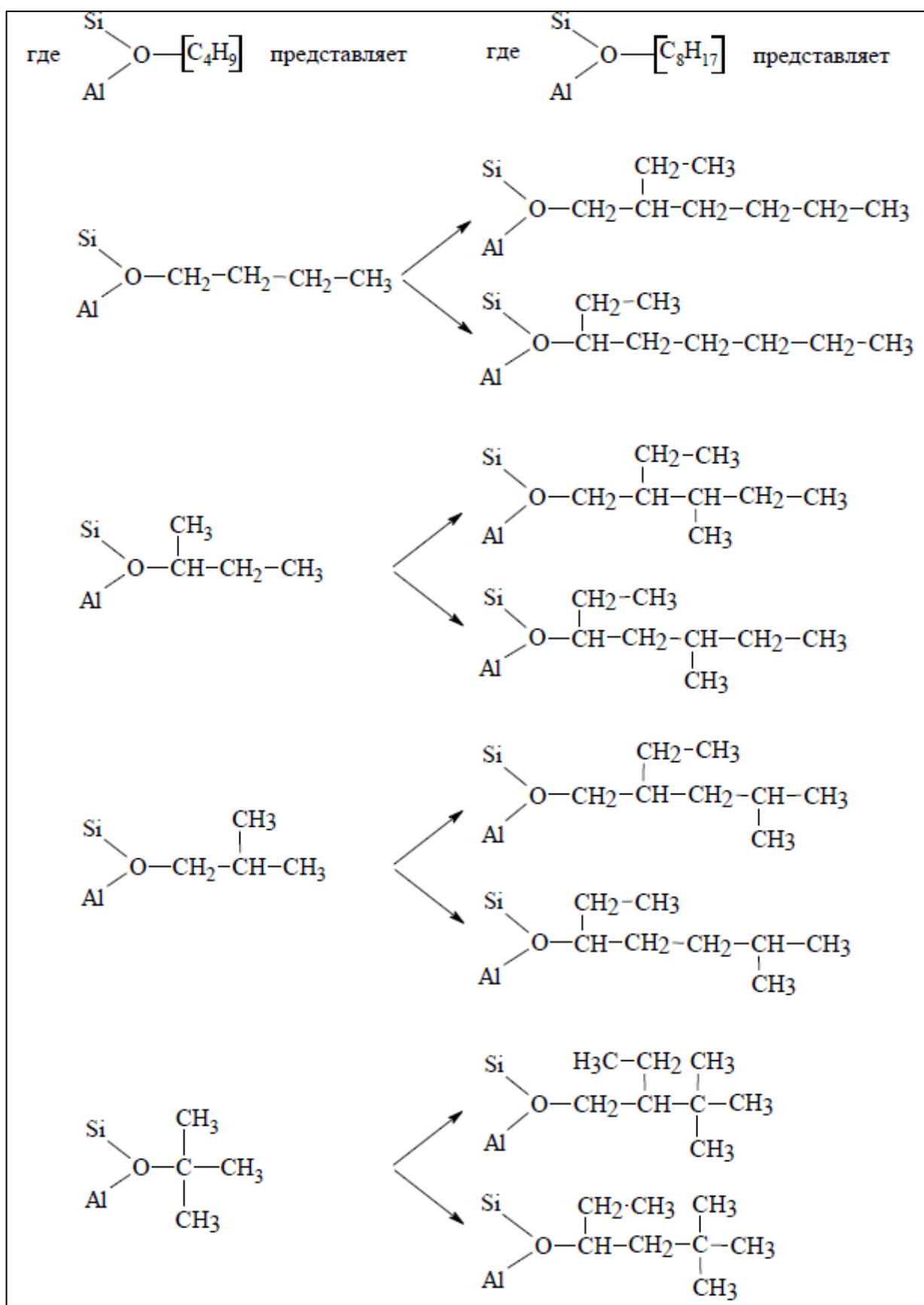


Рисунок 1.10 б - Катионный механизм олигомеризации 1-бутена на цеолитном катализаторе (продолжение)

После чего осуществляется полный перенос протона с получением адсорбированных карбокатионов. Стадия обрыва представляет собой простой процесс десорбции, которая может стать причиной образования множества изомеров олефина, зависящей от относительной термодинамической стабильности отдельного компонента в продуктах реакции и энергетического барьера водородного и метильного сдвигов соответственно. Принимается также, что протонированные промежуточные структуры наделены более высокой специфической реакционной способностью, которая объясняет селективность соответствующих кислотных гетерогенно-каталитических реакций. Отщепление от промежуточных структур протона становится причиной переноса двойной связи в молекулах алкенов. Линейные карбокатионы могут стать разветвленными согласно реакциям изомеризации, что является причиной скелетной изомеризацией углеводородов. Реакции крекинга представляют собой отщепление от карбокатионов молекул алкенов.

### 1.1.2 Катализаторы процесса

Процесс олигомеризации олефинов  $C_3$ — $C_4$  может быть осуществлен с применением многих гетерогенных катализаторов с кислотными центрами на поверхности.

Олигомеризация легких олефинов на ТФК является распространенным промышленным процессом в течение последних 80 лет. Данный процесс осуществляется для производства полимербензина, керосина и компонентов дизельных топлив.

Промышленный процесс олигомеризации легких олефинов в присутствии ТФК осуществляется при температурах 150- 250 °С и давлении 2-8 МПа. В различных вариантах оформления технологической степени и технологического режима процесса степень превращения алкенов достигает 80 %; если в схеме предусмотрен рецикл - 95 %. Сырье процесса

олигомеризации перед началом процесса необходимо очистить от серосодержащих и азотсодержащих компонентов.

Необходимое значение селективности процесса образования компонентов бензинового и дизельного топлив достигается путем регулирования температуры и соотношения  $P_2O_5:H_2O$  в составе кислоты на поверхности катализатора. Повышенные температуры и низкая степень гидратации кислоты в составе катализатора повышают селективность образования компонентов дизельной фракции [18]. При низком содержании влаги в составе катализатора, когда его поверхность представляет собой полифосфорную кислоту, продукт процесса представлен множеством компонентов, что объясняется протеканием реакций крекинга, изомеризации и димеризации.

Качественные характеристики конечного продукта олигомеризации, а именно октановое число, зависят от компонентного состава исходного сырья и параметров проведения процесса. В случае олигомеризации бутеновой фракции октановое число достигает значения 100 по исследовательскому методу (ИМ) и 85 по моторному методу (ММ). В качестве сырья процесса олигомеризации олефинов могут быть использованы олефины, являющиеся побочными продуктами процесса Фишера-Тропша.

Чаще всего для получения ТФК предпочитают кремнийсодержащий носитель (кизельгур, силикагель), в то же время существует ряд работ, описывающих применение новых носителей (цеолитов, алюмосиликатов, активированного угля). В настоящее время выпускаются следующие ТФК для осуществления процесса олигомеризации: 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 [22], IMP-TPC-1 Мексиканского института нефти [23], отечественные катализаторы «фосфорная кислота на диатомите» (ФКД), «полифосфорная кислота на силикагеле» (ПФК/С, ПФК/УТ). Также фосфорнокислотные катализаторы предложены НИИ нефтехимических

производств [24], Уфимским государственным нефтяным техническим университетом [25], ИППУ СО РАН [26], Nippon Oil Corporation [27]. Катализаторы ТФК могут содержать в своем составе модификаторы (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ti, Cr, V, Nb, Mn, Mg, B, Al, In).

Все имеющиеся ТФК олигомеризации отличаются следующими недостатками: малый срок службы (до шести месяцев), деструкция зерен катализатора, улетучивание кислоты, коррозия аппаратов и невозможность осуществления регенерации. Поэтому основными задачами ученых является повышение механической прочности и термостабильности данных катализаторов. помимо этого, на сегодняшний день большое внимание исследователей уделяется самому способу осуществления процесса олигомеризации.

Современный процесс синтеза высокооктановых компонентов моторных топлив с помощью олигомеризации бутиленовой фракции с использованием катализатора ТФК описан и осуществляется фирмами UOP и HülsAG [28]. Процесс проводится при температуре 150-250°C, давлении 2-8 МПа и относительно больших значениях объемных скоростей для снижения коксообразования. Степень превращения бутенов достигает более 83 %. Бензиновая фракция, полученная в результате олигомеризации бутиленов, отличается октановым числом 95-98 по ИМ (82-85 по ММ). При этом получаемый компонент дизельного топлива отличается цетановым числом 29-30.. Модифицированный процесс олигомеризации осуществляется на НПЗ Sasol Synfuels в г. Секунда Южной Африки за счет превращение низших олефинов – побочных продуктов процесса Фишера — Тропша в компоненты реактивного и дизельного топлив.

В Российской Федерации процесс олигомеризации бутан-бутеновой фракции каталитического крекинга, предварительно очищенной от серосодержащих соединений, на фосфорнокислотных катализаторах осуществляется на Рязанском НПЗ и в ОАО «Уфанефтехим» с получением

полимердистиллята. После гидрирования октановое число конечного бензина может достигать 104 п. ИМ. Параметры процесса, осуществляемого в шести реакторах трубчатого типа: давление 6,5—8,0 МПа, температура процесса 190-210°C. Выход полимердистиллята на сырье, содержащего до 50 % бутенов, составляет около 40 мас. %.

Вместе в ТФК наиболее распространёнными катализаторами олигомеризации олефинов являются ионообменные смолы сульфокислотного типа. В присутствии таких смол осуществляются процессы олигомеризации легких олефинов в высокооктановые компоненты бензиновых и дизельных топлив на предприятиях Lyondell, Fortum Oil and Gas Oy, Snamprogetti и CDTECH, Catalytic Distillation Technologies, «Нефтехимстарт».

Целью таких процессов является проведение димеризации и тримеризации изобутена. Гидрированием получаемых в процессе олигомеризации продуктов осуществляют получение высокооктановых экологически чистых компонентов моторных топлив. Катализаторы на основе ионообменных смол для осуществления промышленного процесса представлены на рынке зарубежными фирмами - Amberlyst, Dowex, Lewatit, Purolite, а также российскими - КУ-23, КУ-2ФПП, КИФ и др. Процесс проводится при температуре менее 100°C и давлении 1-2 МПа.

Кислотность катализатора, а также наличие влаги существенно влияют на активность катализатора на основе ионообменных смол в процессе олигомеризации олефинов. Уменьшение степени превращения и снижение селективности образования тримеров в зависимости от кислотности катализатора наблюдается в ряду: Амберлист-35 → Амберлист-15 → Амберлист-ДТ. Селективность образования димеров бутиленов растет при добавлении в реакционную смесь спиртов или замены некоторого количества протонов сульфокатионита на ионы щелочных, щелочно-земельных или редкоземельных металлов [29]. Из-за низкой термической стабильности ионообменные смолы могут использоваться в процессах олигомеризации при

температурах, не превышающих 130°C. Термодеструкция смолы является причиной выделения серной кислоты и снижением активности катализатора. Высвободившаяся кислота становится причиной процессов окисления и сульфирования отдельных компонентов сырья и снижает селективность дальнейшего процесса гидрирования продуктов олигомеризации. Существуют катализаторы на основе ионообменных смол, которые возможно использовать в процессах олигомеризации в температурном интервале от 100 до 200°C. К ним относятся Амберлист-70 и смолы марки «Нафион».

Использование аморфных алюмосиликатов в промышленных процессах олигомеризации встречается реже, чем использование цеолитов, и направлено на получение компонентов топлив из линейных бутиленов. Оптимальными параметрами процесса с использованием алюмосиликата являются температура 120-200°C и давление 2-5МПа.

В сравнении с цеолитами алюмосиликаты обладают средней кислотностью. Катализаторам на их основе свойственна более низкая степень превращения сырья. Тем не менее, алюмосиликаты характеризуются высокой селективностью образования олигомеров и низкой крекирующей активностью. Продуктами реакций являются разветвленные олигомеры, образующиеся в мезо порах алюмосиликатного катализатора.

Размер и форма пор также влияет на селективность процесса и стабильность катализатора. Если поры однородны по размеру, то и селективность процесса со стабильностью катализатора выше.

Разработкой катализаторов на основе мезо пористых алюмосиликатов занимается компания EniRicerche S.p.A.

Модификация алюмосиликатов путем внесения в их состав фосфора, сульфат-иона или металлов (Ni, Mg, Pt, Rh) повышает активность катализатора, а также влияет на селективность образования компонентов бензиновой или дизельной фракции. Добавки цеолита и оксида/гидроксида

алюминия в никель силикат аморфного строения позволяют обеспечить необходимую пористую структуру катализатора, а также его кислотность, и увеличить степень превращения.

Процесс Polynaphtha Французского института нефти используется для получения олигомеров пропена, бутенов или их смеси для дизельного топлива при температуре около 200 °С и давлении 6 МПа. Данный процесс предполагает использование катализатора IP-501 на основе аморфного алюмосиликата [30]. Катализатор обладает достаточной механической прочностью, не требует больших затрат на его приобретение и может быть подвергнут процессу окислительной регенерации, но только за пределами установки. В зависимости от компонентного состава сырья степень превращения олефинов находится в диапазоне от 92 до 97 %, октановое число продуктов достигает 98 по ИМ и 93 по ММ.

Процесс Octol фирмы Hüls направлен на производство октенов из бутиленов линейного строения, выделенных из пиролизных фракций. Данный процесс схож с технологией, ранее осуществляемой с применением в качестве катализатора жидкой фосфорной кислоты (ЖФК). В настоящее время процесс лицензируется фирмой UOP. Продукт представляет собой смесь ди-, три- и тетрамеров n-бутенов. Процесс осуществляется в жидкой фазе в присутствии алюмосиликатных гетерогенных катализаторов двух типов (А и Б). На катализаторах типа А получают олигомеры разветвленной структуры, что определяет использование полученного продукта в качестве высокооктанового компонента моторного топлива - бензина. Катализатор типа Б применяется для получения менее разветвленных структур, которые в дальнейшем используются в производстве пестицидов и моющих веществ. Сырье (смесь свежей фракции C<sub>4</sub> и рецикл) подается в реактор с температурой менее 100 °С. Выход октенов из n-бутиленов составляет более 80 %. Непрореагировавшие бутилены возвращаются в процесс в виде рецикла, из-за чего общая степень превращения достигает более 97 %.

Другим вариантом процесса является Hexall, также коммерциализованный UOP и предназначенный для получения изомерных гексенов, используемых в качестве компонентов моторных топлив. Октановое число получаемого продукта — «гексата» — составляет 95—96 п. ИМ и 80—81 п. ММ.

Наиболее перспективными в качестве катализаторов для процессов олигомеризации легких олефинов в высокооктановые добавки к моторным топливам являются цеолиты. Однако цеолиты требуют от процесса более высоких температур и давления (ранее процесс проводился при температуре более 300°C). Повышение данных параметров благотворно сказывается на глубину процесса, но вместе с тем возрастает количество побочных реакций крекинга, ароматизации, переноса водорода, что становится причиной дезактивации катализатора. На сегодняшний день температура процесса, осуществляемого при помощи цеолитов, не превышает 260°C. Для получения добавок к дизельному топливу с содержанием необходимых компонентов в продуктах олигомеризации около 80% применяется интервал температур от 190 до 310°C и давление от 4 до 10 МПа. Для получения компонентов бензина (с октановым числом не ниже 92 по ИМ) процесс проводится в интервале температур 285-375°C давлении 0,4-3 МПа.

Если в прежние годы исследования проводились преимущественно при температуре выше 300 °C, то к сегодняшнему дню можно отметить тенденцию ее снижения до уровня 180—260 °C. Для получения продуктов, фракционный состав которых на 80 % отвечал бы дизельному топливу, предлагается осуществлять процесс при 4—10 МПа и температуре 190—310 °C, а для получения бензина с октановым числом 92 п. ИМ процесс целесообразно осуществлять при более высокой температуре, 285—375 °C, и под давлением 0,4—3,0 МПа.

Содержание кремния и алюминия в решетке цеолита влияет непосредственно на его активности и селективность. Также влияние на эти



показатели оказывают свойства введенных в состав цеолита катионов и молекулярно-ситовой эффект, свойственный цеолитам.

Цеолитные катализаторы в отличие от распространенных фосфорнокислотных легко подвергаются регенерации и могут использоваться в условиях с более высокой скорости подачи сырья, однако для достижения требуемой селективности процесса нуждаются в более высокой температуре процесса. Сырье необходимо предварительно очищать от серы, т.к. она является каталитическим ядом.

Цеолиты группы пентасилов используются в получении смеси бензиновых и дизельных высокооктановых компонентов. Свойства катализатора и параметры проведения процесса позволяют осуществлять олигомеризацию олефинов с высокой селективностью по необходимому продукту [31]. Мезопористые молекулярные сита типа MCM обладают большей активностью по сравнению с пентасилами, обеспечивая получение более разветвленных структур в продуктах процесса при более низких температурах (не более 125 °С).

Большинство цеолитных катализаторов склонны к быстрой дезактивации в процессе олигомеризации. Для увеличения срока службы цеолитных катализаторов применяются различные решения. Примером такого решения является осуществление олигомеризации на специально увлажненном сырье. Каталитические свойства цеолитов также улучшаются путем модифицирования их катионами металлов (K, Ca, Ni, Zn, Cr), кремнийсодержащими соединениями. Также возможно осуществление предварительной активации катализатора водяным паром и применение биеолитных или двойных каталитических систем.

В исследование процесса олигомеризации легких олефинов на цеолитных катализаторах большой вклад внесла компания ExxonMobil (включая компании Mobil и Exxon). Осуществлением данного процесса с

использованием цеолитов занимались также Mobil Oil Corp., ConocoPhillips Company, UOP LLC.

Цеолит ZSM-5 используется в качестве катализатора в процессе MOGD (Mobil Olefins to Gasoline and Distillate process). Это процесс олигомеризации легких олефинов  $C_2-C_4$ , продуктом которого является высокооктановый бензин и средние дистилляты, разработан компанией Mobil в 1980-х гг. После гидрирования полученные средние дистилляты могут стать компонентами высококачественного дизельного или реактивного топлива.

Такой процесс олигомеризации осуществляют в диапазоне температур 285-375 °С при повышенном давлении до 3 МПа, катализатор находится в псевдооживленном состоянии. Сырье и параметры проведения процесса влияют на выход целевой бензиновой фракции, который находится в пределах от 27 до 57 %. Полученный бензин-дистиллят состоит на 94 % из алкенов и 2 % аренов; отличается октановым числом 92 п. ИМ (79 п. ММ). Цетановое число средних дистиллятов повышается в процессе гидрирования с 33 до 55.

В 2005 г. компания ExxonMobil предложила процесс EMOGAS (ExxonMobil Olefins to Gasoline). Этот процесс является усовершенствованием традиционного процесса на ТФК PolyGas.

Сырьем процесса EMOGAS являются олефины  $C_3-C_4$ ; катализатором – цеолит H-ZSM-22 или H-ZSM-57. В зависимости от технологического оформления процесса и вариации его параметров можно получить компоненты бензина или дизельного топлива (реактивного). Если в процессе применяют реактор камерного типа, то катализатор загружается в 5 слоев. Толщина слоя увеличивается от верха колонны к ее низу. Давление процесса поддерживается в диапазоне 3,3-5,5 МПа при температуре 177-204°С. Срок службы катализатора без осуществления регенерации достигает четырех месяцев. В случае применения трубчатых реакторов давление составляет 5,5-

7,5 МПа, а температура около 204°C. Срок службы – 8 месяцев. Степень превращения исходных олефинов достигает 97%.

Фирмой ОЛКАТ осуществлен процесс ОЛЕОЛ для олигомеризации бутиленового сырья. Олигомеризация фракции C<sub>4</sub>, содержащей около 80 % н-бутиленов, в отсутствие рецикла обеспечивает степень превращения исходного сырья до 90 % при температуре около 200 °С. Полученная бензиновая фракция имеет октановое число до 95 п. ИМ. Продукты олигомеризации изобутилен-бутиленовой фракции пиролиза обладают самыми высокими октановыми числами — 100—104 п. ИМ или 85—86 п. ММ.

Для синтеза компонентов бензина из бутан-бутиленовой фракции ОАО «ВНИИОС НК» предложен катализатор БАК-70м, содержащий в своем составе высоко кремнезёмный цеолит типа пентасил, модифицированный цинком и галлием. В диапазоне температур 420-470°C происходит димеризация олефинов с последующим получением смеси аренов и алкановых углеводородов, отличающейся октановым числом 94—95 п. ИМ (80—81 п. ММ). Процесс осуществляют в двух последовательных реакторах (при наличии двух других для регенерации). Процесс осуществлен на установке ОАО «КОРИМОС» (г. Москва). Такие же установки олигомеризации с применением БАК-70 в качестве катализатора находятся в г. Тольятти и г. Стерлитамак.

В олигомеризации олефинов исследованы и такие кислотные системы, как анион модифицированные оксиды металлов, преимущественно массивные оксиды циркония и титана, модифицированные серной или вольфрамовой кислотами [32]. Катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония (SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub>) обладают высокой активностью в олигомеризации легких олефинов в диапазоне температур 40—180 °С. Недостатком является недостаточная стабильность их работы. С целью снижения скорости дезактивации катализаторов SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> исследователи

внесли предложение осуществлять реакцию олигомеризации бутиленов в сверхкритических условиях. Результатом является достижение при 60—155 °С и 8,1 МПа максимального превращения бутенов и выхода продуктов C<sub>8</sub> более 80 мас.%. Олигомеризацию легких олефинов на сульфатированном диоксиде титана (SO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>) осуществляют обычно при комнатной температуре. Катализаторы SO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> обеспечивают максимальную конверсию бутиленов при селективности в отношении продуктов C<sub>12</sub> и C<sub>18</sub> 54 и 39 % соответственно. К тому же, они отличаются длительным сроком службы. Способы получения сульфатированных и вольфрамат содержащих оксидов титана или циркония, а также способы олигомеризации алкенов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> в их присутствии описаны в патентах компаний Exxon Research and Engineering Company .

В качестве катализаторов процесса олигомеризации бутиленов исследовались также сульфатированные оксиды Al, Si, Fe, Zn, Si-Al. Самый высокий выход димеров C<sub>8</sub> (около 55 %) соответствовал катализатору SO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 50 °С. Повышение температуры сдвигает равновесие системы в сторону образования тримеров (58 % при 100оС) и тетрамеров (64 % при 150°С).

Возможность проведения процесса олигомеризации бутиленов высокой эффективности при температуре около 200°С с использованием борат содержащих оксидов алюминия и циркония (табл. 1.1) описывается в работах, выполнены в ИППУ СО РАН [33-35].

Таблица 1.1 - Показатели процесса олигомеризации бутенов на катализаторах B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Катализатор	Степень превращения	Состав продуктов, % масс.	
		C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>16</sub>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96,6	45,3	54,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	70,2	54,0	46,0

### 1.3 Описание технологической схемы процесса олигомеризации

Технологический процесс синтеза ДВМ включает в себя следующие стадии:

#### 1) Испарение бутиленовой фракции:

Бутиленовая фракция (БФ) и рецикл бутиленовой фракции (БФ-рецикл) насосами № 6/2,3 и № 134/1,2 из емкостей № 5/1,2 отделения Д-1 и № 133 отделения Д-5 соответственно, смешиваясь в заданном соотношении, подаются на установку Д-6. Полученная бутиленовая фракция – шихта (далее по тексту БФ- шихта) подается в испаритель № 101.

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. Вода и накопившиеся в процессе тяжелые УВ периодически удаляются в коллектор контактного газа углеводороды с нижней части испарителя № 101, предварительно охлаждаясь в котле-утилизаторе № 5/4.

#### 2) Синтез олигомеризата (контактирование)

Перегретые пары БФ-шихты с температурой 280-380°C из печи № 3/4 подаются в реактор Р-3 на контактирование. Движение паров БФ-шихты в реакторе Р-3 осуществляется сверху вниз через слой катализатора, на котором происходит сам процесс получения высокооктановой добавки. Катализатор распределен по высоте реактора на два слоя.

Давление в реакторе поддерживается в пределах 2,0-9,0 кгс/см<sup>2</sup>, температура - 280-460 °С. Объемной скорости подачи сырья – 700- 1800 час<sup>-1</sup>. Для оперативного контроля за температурой в слоях катализатора, через каждые 290мм.

Технология синтеза олигомеризата представлена на рис. 1.11.

### 3) Высокотемпературная активация (реактивация) катализатора

Снижение активности катализатора объясняется постепенным закоксовыванием его в процессе синтеза.

Оценка активности катализатора возможна по двум параметрам:

- увеличение концентрации н-бутиленов в БФ- рецикле до 20% масс;
- уменьшение температурного перепада по высоте слоев катализатора со 120<sup>0</sup>С до 30<sup>0</sup>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 380 °С. При достижении температуры 380 °С паров БФ- шихты на выходе из печи № 3/4 и продолжающемся снижении активности проводится высокотемпературная активация катализатора. Высокотемпературная активации катализатора происходит за счет повышения температуры паров БФ-шихты до 520 °С 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. Процесс высокотемпературной активации катализатора проводится при нагрузке 50-80% от возможной и подаче БФ-шихты, характеризующейся низким содержанием в своем составе 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). Основой процесса высокотемпературной активации катализатора является расщепление высокомолекулярных соединений, находящихся на поверхности и в порах катализатора, при высоких температурах (в данном случае 520°С). Данный процесс приводит к очистке поверхности и пор катализатора, что облегчает доступ реакционной массы к активным центрам. За цикл контактирования допускается

проведение не более трех активаций, после чего необходимо проводить регенерацию катализатора.

#### 4) 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: Змеевики печи 3/4, реактор Р-3, котел-утилизатор № 5/4 продуваются азотом (ингазом) от углеводородов в течение 15-20 минут в отделение Д-5. После чего сброс продувочного газа переводится на воздушку котла-утилизатора № 5/4. При загорании кокса устанавливается расход водяного пара от 500 до 2000 кг/час для выдерживания температуры в слое катализатора (горение кокса) не более 600 °С. Расход водяного пара выдерживается регулятором расхода, регулирующий клапан установлен на линии пара, в линию испаренной БФ-шихты. 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- азота (ингаза)- воздушной смеси на входе в реактор Р-3 увеличивается ступенчато до 500<sup>0</sup>С по мере снижения интенсивности горения. После контрольного выжига кокса катализатор охлаждается азота (ингаза)-воздушной смесью до температуры 270÷280°С. Подача технологического воздуха прекращается и катализатор продувается азотом (ингазом) в течении 15-20 минут. После этого регенерация считается законченной и система синтеза олигомеризата готовой к приёму сырья.

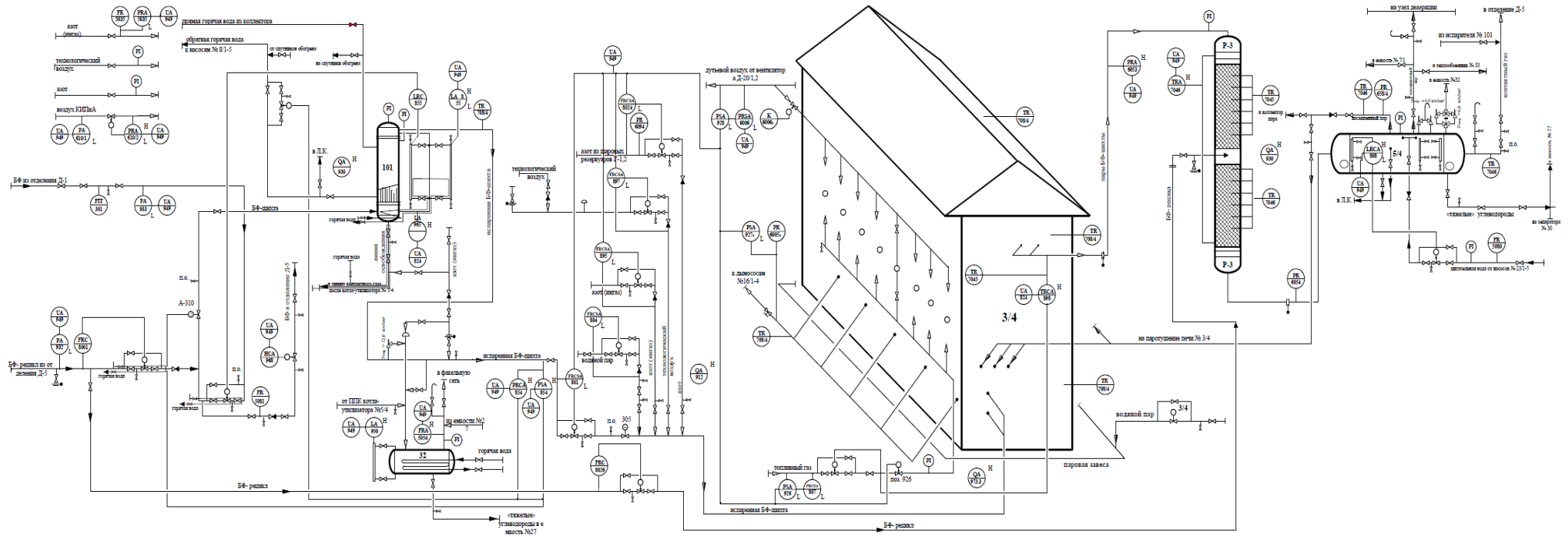


Рисунок 1.11 - Технологическая схема узла синтеза олигомеризата



### 5) Активация свежезагруженного катализатора

Свежезагруженный катализатор в реакторе Р-3 нагревается до температуры  $400^{\circ}\text{C}$  азотом (ингазом) со скоростью  $30-50^{\circ}\text{C}/\text{час}$ . При достижении температуры  $400^{\circ}\text{C}$  слоя катализатора в реактор подается пар, а подача азота (ингаза) прекращается. Сброс азота (ингаза), пара производится через воздушку котла-утилизатора в атмосферу. Катализатор нагревается паром до температуры до  $520-540^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $30-50^{\circ}\text{C}/\text{час}$ . Обработка катализатора паром при температуре  $520-540^{\circ}\text{C}$  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.

Расход азота из аппаратов Г-1, Г-2 выдерживается регулятором расхода

После этого система синтеза олигомеризата готова к приёму сырья.

### 6) Конденсация контактного газа (рис. 1.12)

Контактный газ из установки Д-6 с температурой  $140-300^{\circ}\text{C}$  поступает в межтрубное пространство конденсатора № 114/1, в трубное пространство которого подается горячая вода установки Д-6.

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. Имеется возможность откачки жидких углеводородов из сепаратора № 112 и колонны-сепаратора № 118 насосом № 4/1 в емкость № 115.

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 цехового коллектора.

Несконденсированные углеводороды (отдувки) после конденсации в аппаратах № 114/1,2,3 через колонну-сепаратор № 118 и далее в сепаратор № 118а для сепарации от жидких углеводородов, отводится на установку Д-6. Сконденсированные в конденсаторах № 114/1,2,3 углеводороды поступают в емкость № 115. Смесь углеводородов фракции  $C_3-C_8$  (нестабильный олигомеризат) из ёмкости № 115 насосом № 116/1,2 подается в реактор № 2 на этерификацию или в колонну № 130 на стабилизацию. В емкость № 115 принимаются также кубовые углеводороды колонны № 107 из отделения И-3 и кубовый продукт колонны № 161 из отделения И-9 для последующей переработки в ДВМ. На линиях приёма кубовых продуктов колонны № 107 из отделения И-3 и колонны № 161 из отделения И-9 установлены отсечные клапаны, управление которыми производится дистанционно (из операторной). Расходы кубовых продуктов из отделений И-3 и И-9 измеряются массовыми расходомерами «ROTAMASS». Водный слой из емкости № 115 через емкость № 115а периодически сливается в отпарной бачок № 51 отделения Д-3. В емкость № 3 принимается абсорбент (кубовый продукт колонны № 420 установки БК-3) из ТСЦ. Смесь углеводородов из емкости № 3 подается в колонну № 130. Предусмотрена возможность подачи несконденсированного газа из конденсаторов № 114/1,2,3 в колонну-сепаратор № 118. Несконденсированный газ (отдувки) из сепаратора № 118а отводится на установку Д-6. Имеется возможность стравливания давления из линии отдувок сепаратора № 118а по линии ручного стравливания. 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. Из емкости № 3 стравливание производится на факел, минуя емкость № 159.

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

емкость № 40а. Во время освобождения емкости № 159, отдувки от вакуумного насоса № 148/1,2 переводятся на факел, помимо емкости № 159.

#### 7) Этерификация нестабилизированного олигомеризата

Нестабиллизированный олигомеризат из емкости № 115 насосом № 116/1,2 подается через один из фильтров Ф-3,4 на этерификацию в нижнюю часть реактора № 2, в трубном пространстве которого находится катализатор.

На входе в реактор № 2 нестабилизированный олигомеризат смешивается с метанолом, поступающим из отделения И-3 установки И-9.

С целью более эффективного перемешивания метанола с олигомеризатом имеется возможность приема его на всас насоса № 116/1,2.

Имеется возможность подачи смеси нестабилизированного олигомеризата с метанолом в реактор № 2 сверху вниз. В межтрубном пространстве реактора № 2 циркулирует горячая вода из установки Д-6. Имеется возможность подачи нестабилизированного олигомеризата из емкости № 115 в колонну № 130, минуя реактор № 2. Из реактора № 2 через один из фильтров Ф- 1,2 этерифицированный нестабилизированный олигомеризат поступает в колонну № 130, где из олигомеризата отгоняются легколетучие углеводороды.

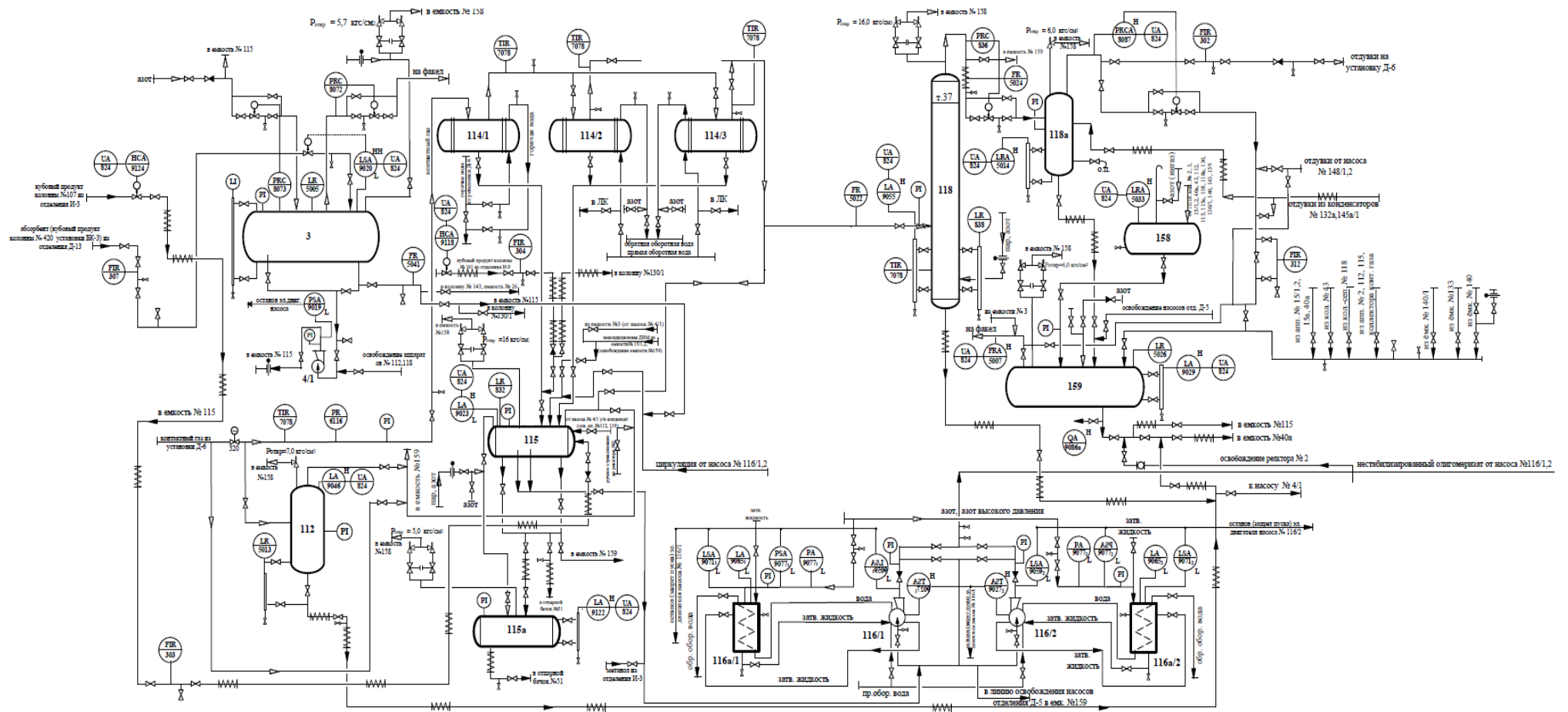


Рисунок 1.12 – Схема узла конденсации контактного газа и этерификации нестабилизированного олигомеризата

Для полного отслеживания степени непроходимости фильтров Ф-1÷4 на трубопроводах до и после них установлены технические манометры. Во время простоя (регенерация катализатора в реакторе Р-3 установки Д-6) осуществляется холодная циркуляция олигомеризата через реактор № 2 по схеме: емкость № 115 → насос № 116/1,2 → реактор № 2 → емкость № 115. Горячая техническая вода на период «холодного простоя» в межтрубное пространство реактора № 2 не подается.

8) Стабилизация этерифицированного нестабилизированного олигомеризата (рис. 1.13)

Этерифицированный нестабилизированный олигомеризат далее из реактора № 2 поступает на одну тарелку № 26, отметка 10,8 метров в колонну № 130, для отгонки легколетучих углеводородов. Обогрев кубовой части колонны № 130 производится выносным установленным кипятильником № 131, в межтрубное пространство которого подается пар 13кгс/см<sup>2</sup>.

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, охлаждаемых оборотной водой, циркулирующей в трубном пространстве.

Углеводороды, не подвергшиеся конденсации в конденсаторах № 132/1,2, направляются в теплообменник 132а. Двигаясь по межтрубному пространству, они отдают избыточное тепло рассолу, который циркулирует в трубах аппарата.

Летучие компоненты из теплообменника 132а направляются в разделительную емкость 118 или прямым на сжигание через емкость 159.

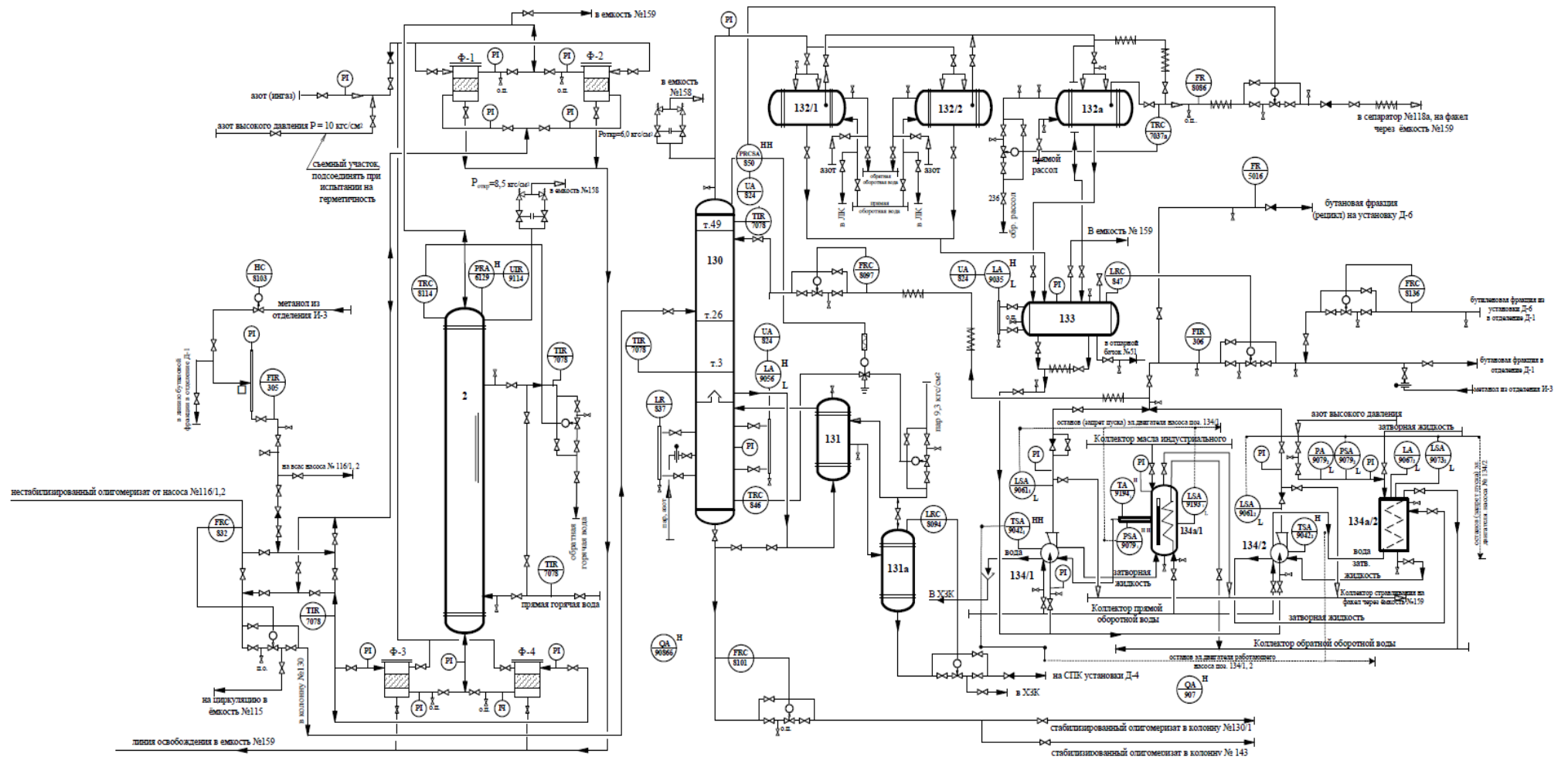


Рисунок 1.13 – Технологическая схема стабилизации этерифицированного нестабилизированного олигомеризата

### 1.3 Характеристика сырья и готовой продукции

Характеристики сырья, материалов и продуктов процесса представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристика сырья, материалов, полупродуктов, продуктов процесса

Наименование сырья, материалов, полу-продуктов	Регламентируемые показатели	
1	2	
Возвратная бутиленовая фракция с верха колонны КТ-115	1.Массовая доля, %: - тяжелых углеводородов - ТМК - изобутилена, не более - углеводородов С <sub>4</sub>	отс. 0,5 6,3 не нормируется
Отработанная С <sub>4</sub> фракция после отмывки от метанола	1. Массовая доля, % - изобутилена - МТБЭ, не более - метанола, не более • при работе на ИИФ • при работе на БИФ 2. Содержание воды	не норм. 0,1  0,003 0,1 отс.
Кубовый продукт колонны КТ- 437	1.Массовая доля углеводородов С <sub>4</sub> , %, масс., не более 2. Углеводородный состав, % масс	30,0 не нормируется
«Тощий» абсорбент колонны КТ - 420	1.Массовая доля углеводородов С <sub>4</sub> , %, масс., не более 2. Углеводородный состав, % масс	1,0 не нормируется
Кубовая жидкость колонны №107	1.Состав, % масс.	не нормируется
Кубовый продукт колонны №161	1.Массовая доля, % масс.: - тяжелых углеводородов - ингибитора - состав	не более 45,0 не нормируется не нормируется

Продолжение табл. 1.2

1	2	
Метанол технический	Согласно ГОСТ 2222-95	
Катализатор безводородной ароматизации углеводородного сырья (универсальный) БАК-70У	<p>1. Массовые доли компонентов катализатора (в пересчёте на прокалённый при 550°C), % масс.:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- диоксид кремния</li> <li>- оксид цинка</li> <li>- примеси (сумма оксидов натрия и железа), не более</li> <li>- промотор, в пределах</li> <li>- оксид алюминия</li> </ul> <p>2. Массовая доля высококремнезёмного цеолита группы пентасилов, %, не менее</p> <p>3. Массовая доля потерь при прокаливании при 650 °С, %, не более</p> <p>4. Насыпная плотность, кг/м<sup>3</sup>, не менее</p> <p>5. Индекс прочности на раскалывание на ноже 0,1 мм, кг/мм, не менее</p> <p>6. Диаметр гранул, мм, в пределах</p> <p>7. Массовая доля частиц менее 1 мм, %, не более</p> <p>8. Каталитические свойства:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- выход стабильного катализата в процессе олигомеризации олефинов С<sub>4</sub>, при их концентрации в сырье 30-45 % масс., на припущенные бутилены, не менее</li> </ul>	<p>55-65</p> <p>2-5</p> <p>0,7</p> <p>0,05-1,0</p> <p>30-43</p> <p>70</p> <p>5,0</p> <p>650</p> <p>1,3</p> <p>2,0-3,5</p> <p>0,1</p> <p>70</p>
Цеолитный катализатор ИК-17-М	1. Внешний вид	Цилиндры белого цвета



Продолжение табл. 1.2

1	2	
	2. Диаметр гранул, мм, в пределах 3. Фракционный состав: - массовая доля частиц длиной до 3 мм, %, не более - массовая доля частиц длиной более 15 мм, %, не более 4. Массовая доля цинка в пересчете на прокаленное при 1000 °С вещество, %, в пределах 5. Механическая прочность на раздавливание по образующей, МПа, не менее 6. Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, не менее 7. Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , в пределах 8. Массовая доля оксида алюминия (III) в пересчете на прокаленное при 1000 °С вещество, %, не более	3-5  8  10  2÷5  5  250  0,70÷0,95  23
Катализатор Амберлист - 15WET	Согласно требованиям ТУ	
Смола ионообменная ТУЛСИОН Т-62 WET Н	Согласно требованиям ТУ	

Продуктом процесса олигомеризации является добавка высокооктановая (ДВМ). ДВМ образуется в результате олигомеризации алкенов линейного строения, содержащихся в бутеновой фракции, с последующей его этерификацией и стабилизацией.

ДВМ используется для компаундирования автомобильных бензинов в количестве до 55% об. в пересчете на топливо, однако не может быть использована самостоятельно в качестве автомобильного топлива из-за высокого содержания акенов. Также может служить растворителем в различных отраслях промышленности.

В технической документации и при заказе продукт обозначается: «Добавка высокооктановая «ДВМ» по ТУ 0257-003-48158319-2001 с изм. № 1, 2, 3».

Добавка высокооктановая метанольная должна соответствовать требованиям указанных ТУ и синтезироваться в соответствии с настоящим регламентом производства.

По физико-химическим показателям продукт ДВМ должен соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Требования, предъявляемые к ДВМ

№ п/п	Наименование показателей	Норма
1.	Внешний вид	Легкоподвижная жидкость от бесцветного до слабожелтого цвета
2.	Детонационная стойкость: – октановое число: • по моторному методу, не менее • по исследовательскому методу, не менее	82 96
3.	Фракционный состав: – температура начала перегонки, °С, не ниже – 10 % перегоняется при температуре, °С, не выше – 50 % перегоняется при температуре, °С, не выше – 90 % перегоняется при температуре, °С, не выше – температура конца перегонки, °С, не выше – остаток и потери, %, не более	30 55 100 160 190 4,5
4.	Давление насыщенных паров, мм рт.ст.	500-700
5.	Кислотность, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> добавки высокооктановой, не более	2,0

Продолжение табл. 1.3

6.	Концентрация фактических смол, мг на 100 см <sup>3</sup> добавки высокооктановой, не более	5,0
7.	Индукционный период, мин., не менее	600
8.	Массовая доля серы, %, не более	0,1
9.	Массовая доля метанола, %, не более	0,5
10.	Испытание на медной пластинке	выдерживает
11.	Содержание механических примесей	отсутствие
12.	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	не нормируется, определение обязательно

Фракция бутановая является побочным продуктом в технологическом процессе олигомеризации и является смесью парафиновых и олефиновых углеводородов.

Фракция бутановая используется в качестве сырья в процессах органического синтеза и для других нужд народного хозяйства.

В технической документации и при заказе продукт обозначается «Фракция бутановая по ТУ2411-020-48158319-2001 с изм. №1,2».

Качество фракции бутановой должно соответствовать требованиям, указанным в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Требования, предъявляемые в бутановой фракции

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма</i>
<i>-1-</i>	<i>-2-</i>
1. Углеводородный состав, % масс: – сумма $C_3$ – сумма бутанов, не менее в том числе: • изобутана • н-бутана – сумма бутиленов, не более в том числе: • бутен-1 • бутен-2 транс и бутен-2 цис • изобутилен – сумма углеводородов $C_5$ , не более	не нормируется, определение обязательное 50  не нормируется, определение обязательное не нормируется, определение обязательное  25 не нормируется, определение обязательное не нормируется, определение обязательное 5,0  0,5

## 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Описание способа модернизации процесса

С целью уменьшения расхода абгаза на установку Д-6 и дополнительного извлечения бутановой фракции из отдувок абгаза, а также сокращения выбросов на факел, в период пуска и останова установки предлагается, установить пластинчатый теплообменник-конденсатор № 117 по схеме, представленной на рис. 2.1.

При этом описание технологической схемы следующее:

Контактный газ из отделения Д-6 подаётся на охлаждение в межтрубное пространство конденсатора № 114/1, в трубное пространство которого подаётся горячая вода из установки Д-6. Несконденсированный в конденсаторе № 114/1 контактный газ подаётся в межтрубное пространство конденсаторов № 114/2,3 для дальнейшей конденсации, в трубном пространстве которых циркулирует обратная вода, поступающая из ТТЦ (теплотехнический цех). Сконденсированные углеводороды(олигомеризат) из теплообменников №114/1,2,3 самотеком сливается в емкость №115.

Пары горячего агента (абгаза) поступают в горячий контур пластинчатого теплообменника №117 . В холодный контур подается холодный агент (рассол) .За счет нагревания холодного агента на поверхности пластин происходит конденсация паров горячего агента и конденсат самотеком поступает в емкость №115, не сконденсированные углеводороды (абгаз) подается в колонну сепаратор №118, потом в сепаратор 118а и на печи сжигания в установку Д-6.

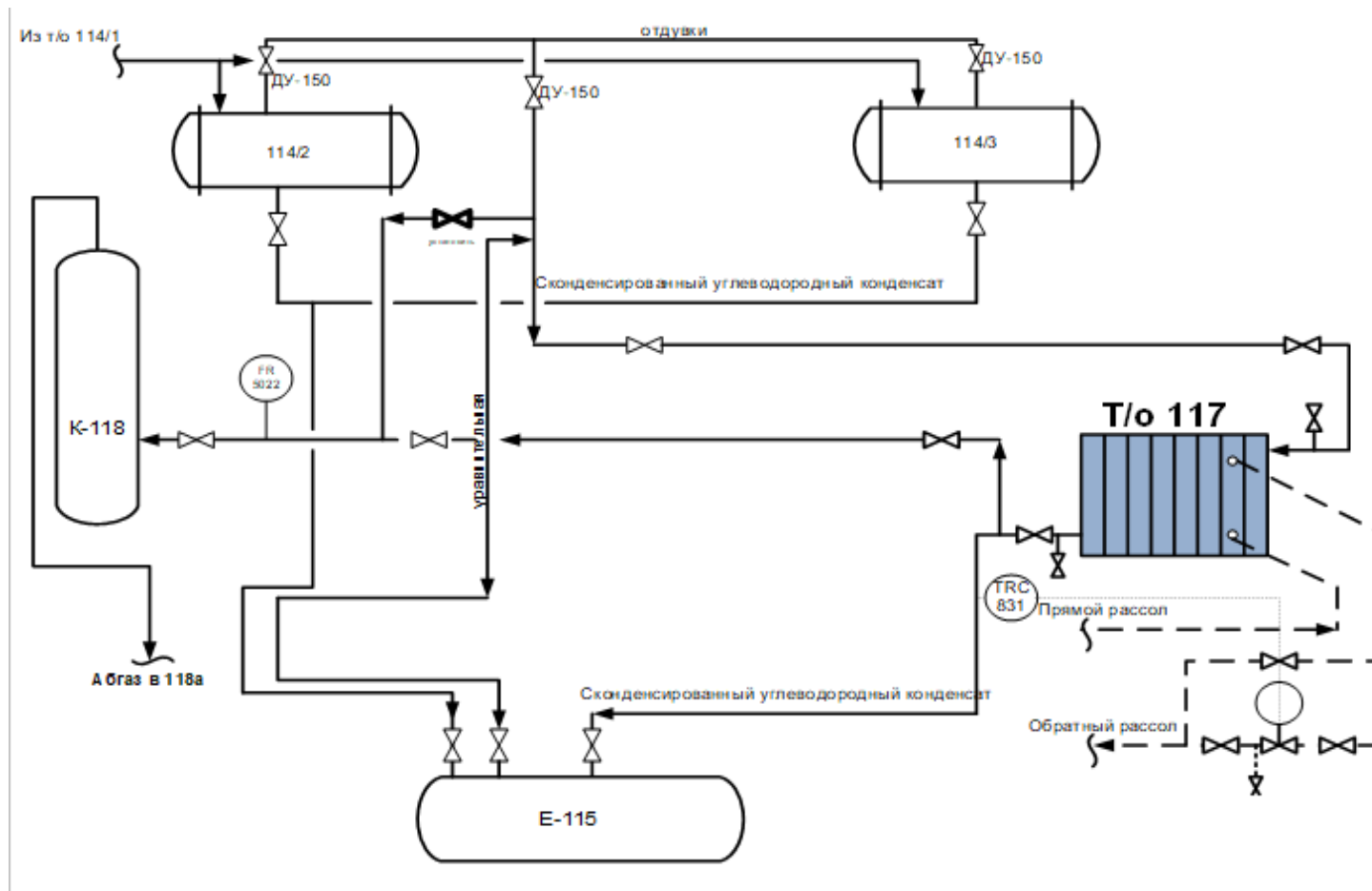


Рисунок 2.1 – Схема включения аппарата № 117

## 2.2 Материальный баланс конденсатора

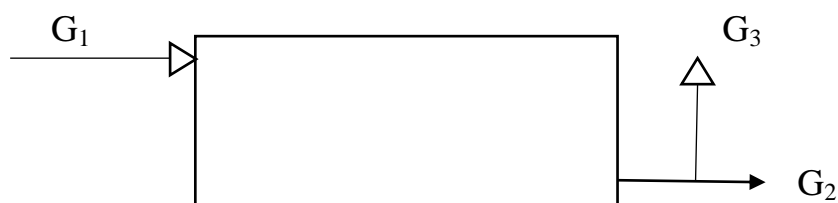
Исходные данные для расчета:

1. Массовая нагрузка на аппарат 15 т/ч;
2. Состав отдувок, поступающих в пластинчатый теплообменник, представлен в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Состав исходного газа

Вещество	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>
Содержание, масс. %	0,4	0,57	3,2	12,1	33,6	28,3	18,2	3,5	0,01	0,12

Схема материальных потоков аппарата представлена на рис. 2.2



$G_1$  – исходный газ;  $G_2$  – бутановая фракция;  $G_3$  – отдувки на сжигание

Рисунок 2.2 – Схема материальных потоков

Рассчитаем поток  $G_1$ . Для этого воспользуемся следующими формулами:

- Массовый расход компонента:

$$G_i = G_1 \cdot \frac{W_i}{100},$$

где  $G_1$  – массовая нагрузка на аппарат;

$W_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента.

- Мольный расход компонента;

$$g_i = \frac{G_i}{M_i},$$

где  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го компонента.

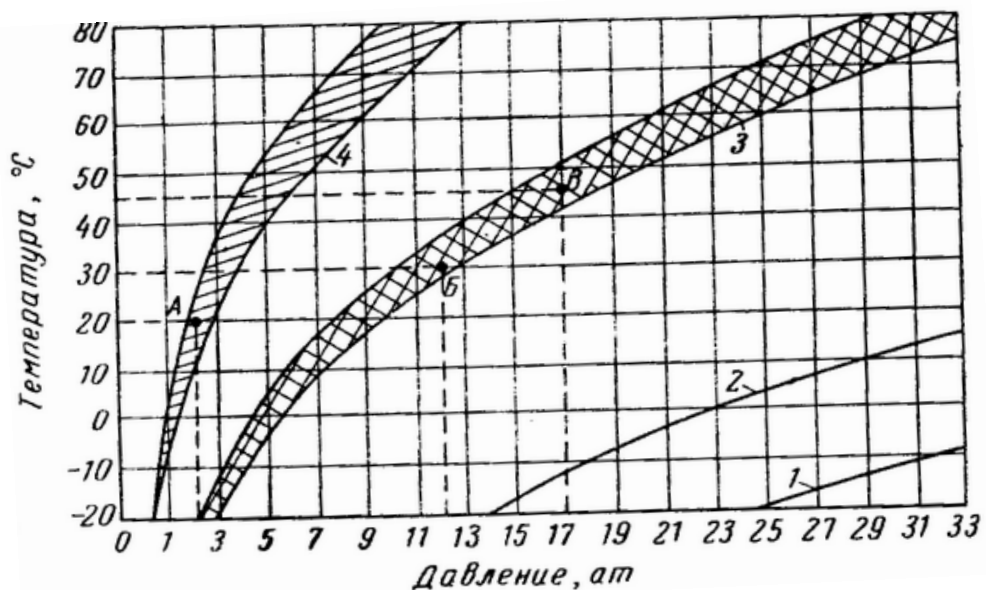
Расчет потока  $G_1$  представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Статья прихода

Компонент	Массовый расход, кг/ч	Мольный расход, кмоль/ч	Содержание, % мас.
H <sub>2</sub>	60,00	30,00	0,40
CH <sub>4</sub>	85,50	5,34	0,57
N <sub>2</sub>	480,00	17,14	3,20
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1815,00	62,59	12,10
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5040,00	117,21	33,60
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4245,00	73,19	28,30
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2730,00	47,07	18,20
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	525,00	9,38	3,50
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,50	0,03	0,01
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	18,00	0,25	0,12
Итого:	15000,00	362,20	100,00

Согласно рис. 2.3 [42] при заданных значениях температуры и давления происходит полная конденсация бутановой фракции. На выходе из теплообменника мы получаем два потока, один из которых представлен газовой фазой, а другой – жидкой. Состав газовой фазы представлен в табл. 2.3, состав жидкой фазы – в табл. 2.4.





1 – этилен; 2 – этан; 3 – фракция  $C_3$ ; 4 – фракция  $C_4$

Рисунок 2.3 – Зависимость давления паров веществ от температуры

Таблица 2.3 – Состав газовой фазы на выходе из теплообменника

Компонент	Массовый расход, кг/ч	Мольный расход, кмоль/ч	Содержание, % мас.
$H_2$	60	30	0,80
$CH_4$	85,5	5,34	1,14
$N_2$	480	17,14	6,42
$C_2H_4+C_2H_6$	1815	62,59	24,26
$C_3H_6+C_3H_8$	5040	117,21	67,38
Итого:	7480,5	232,28	100,00

Таблица 2.4 – Состав бутановой фракции на выходе из теплообменника

Компонент	Массовый расход, кг/ч	Мольный расход, кмоль/ч	Содержание, % мас.
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4245	73,19	56,45
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2730	47,07	36,31
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	525	9,38	6,98
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,5	0,03	0,02
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	18	0,25	0,24
Итого:	7519,5	129,92	100,00

Материальный баланс процесса представлен в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Материальный баланс пластинчатого конденсатора

Компонент:	Приход			Компонент:	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	%		кг/ч	кмоль/ч	%
H <sub>2</sub>	60,00	30,00	0,40	Отдувки на сжигание:			
CH <sub>4</sub>	85,50	5,34	0,57	H <sub>2</sub>	60	30	0,80
N <sub>2</sub>	480,00	17,14	3,20	CH <sub>4</sub>	85,5	5,34	1,14
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1815,00	62,59	12,10	N <sub>2</sub>	480	17,14	6,42
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5040,00	117,21	33,60	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1815	62,59	24,26
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4245,00	73,19	28,30	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5040	117,21	67,38
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2730,00	47,07	18,20	<i>Итого:</i>	7480,5	232,28	100,00
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	525,00	9,38	3,50	Бутановая фракция:			
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,50	0,03	0,01	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4245	73,19	56,45
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	18,00	0,25	0,12	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2730	47,07	36,31
				C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	525	9,38	6,98
				C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,5	0,03	0,02
				C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	18	0,25	0,24
				Итого:	7519,5	129,92	100
Статья прихода:	15000,00	362,20	100,00	Статья расхода:	15000	362,2	100

### 2.3 Тепловой баланс конденсатора

Количество тепла, передаваемое в аппарате, рассчитывается по формуле:

$$Q = g \cdot c \cdot (T_K - T_H) + Q_{\text{конд}}$$

Тепловой эффект от конденсации бутановой фракции:

$$Q_{\text{конд}} = - r_i \cdot g_i,$$

где  $r_i$  – молярная теплота испарения  $i$ -го компонента, кДж/моль:

$$r_{i-C_4H_{10}} = 21,30 \text{ кДж/моль};$$

$$r_{C_4H_{10}} = 22,44 \text{ кДж/моль};$$

$$r_{C_4H_8} = 22,07 \text{ кДж/моль};$$

$$r_{C_4H_6} = 22,47 \text{ кДж/моль};$$

$$r_{C_5H_{10}+C_5H_{12}} = 24,69 \text{ кДж/моль}.$$

Теплота конденсации каждого компонента:

$$Q_{i-C_4H_{10}} = 21,30 \cdot 73,19 \cdot 1000 = 1558947 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{C_4H_{10}} = 22,44 \cdot 47,07 \cdot 1000 = 1056251 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{C_4H_8} = 22,07 \cdot 9,38 \cdot 1000 = 207017 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{C_4H_6} = 22,47 \cdot 0,03 \cdot 1000 = 674 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{C_5H_{10}+C_5H_{12}} = 24,69 \cdot 0,25 \cdot 1000 = 6172,5 \text{ кДж/ч}$$

Тепловой эффект от конденсации:

$$Q_{\text{конд}} = 2829061,5 \text{ кДж/ч}$$

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

$$Q = c \cdot g \cdot T,$$

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

$g$  - мольный расход вещества, моль/ч;

$T$  – температура вещества на входе (выходе) в реактор, К.

Теплоемкости веществ при данной температуре рассчитываются по формулам:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

или

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^2$$

Результаты расчетов теплоемкостей компонентов исходных веществ приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5 – Теплоемкости компонентов

Вещество	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$				$C_p$ , Дж/моль·К
	a	b	c	d	
H <sub>2</sub>	27,28	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$0,502 \cdot 10^5$	-	28,81
CH <sub>4</sub>	17,45	$60,46 \cdot 10^{-3}$	$1,117 \cdot 10^{-6}$	$-7,20 \cdot 10^{-9}$	35,38
N <sub>2</sub>	27,87	$4,27 \cdot 10^{-3}$	-	-	29,14
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,196	$154,6 \cdot 10^{-3}$	$-89,09 \cdot 10^{-6}$	$16,82 \cdot 10^{-9}$	42,80
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,305	$235,9 \cdot 10^{-3}$	$-117,6 \cdot 10^{-6}$	$22,68 \cdot 10^{-9}$	63,76
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-6,84	$409,6 \cdot 10^{-3}$	$-220,6 \cdot 10^{-6}$	$45,74 \cdot 10^{-9}$	96,84
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,469	$385,4 \cdot 10^{-3}$	$-198,9 \cdot 10^{-6}$	$39,97 \cdot 10^{-9}$	98,71
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,54	$344,9 \cdot 10^{-3}$	$-191,3 \cdot 10^{-6}$	$41,66 \cdot 10^{-9}$	89,43
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-2,96	$340,1 \cdot 10^{-3}$	$223,7 \cdot 10^{-6}$	$56,53 \cdot 10^{-9}$	119,75
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,44	$476,5 \cdot 10^{-3}$	$-250,4 \cdot 10^{-6}$	$51,24 \cdot 10^{-9}$	122,56

Количество теплоты, отводимой при охлаждении газового потока от 298 до 291 К:

$$Q_{\text{отв}} = 28,81 \cdot 30 + 35,38 \cdot 5,34 + 29,14 \cdot 17,14 + 42,80 \cdot 62,59 + 63,76 \cdot 117,21 + 96,84 \cdot 73,19 + 98,71 \cdot 47,07 + 89,43 \cdot 9,38 + 119,75 \cdot 0,03 + 122,56 \cdot 0,25 \cdot 298 - 291 = 170187,08 \text{ кДж/ч}$$

Тогда:

$$Q = 170187,08 + 2829061,5 = 2999248,58 \text{ кДж/ч}$$

Найдем количество требуемого рассола:

$$G_{\text{рассол}} = Q_{\text{рассол}} / C_{\text{ср}}(T_{\text{к}} - T_{\text{н}})$$

$$G_{\text{рассол}} = 2999248,58 / (2,879 \cdot 10) = 104176 \text{ кг/ч.}$$

#### 2.4 Расчет пластинчатого конденсатора

Необходимая поверхность теплопередачи:

$$F = \frac{Q}{K \cdot \Delta t_{\text{ср}}},$$

где  $Q$  – тепловая нагрузка на аппарат, Дж/с;

$K$  – коэффициент теплопередачи, Дж/с·м<sup>2</sup>·К;

$\Delta t_{\text{ср}}$  – средняя разность температур теплоносителей.

Тепловая нагрузка:

$$Q = 2999248,58 \text{ кДж/ч} = 833791,105 \text{ Дж/с}$$

Средняя разность температур:

$\Delta t_{\text{б}}$  – большая разница температур теплоносителей:

$$\Delta t_{\text{б}} = 18 - 5 = 13 \text{ К}$$

$\Delta t_{\text{м}}$  – меньшая разница температур теплоносителей:

$$\Delta t_M = 25 - 15 = 10 \text{ K}$$

Т.к. разности температур одинаковы отличаются не более чем в два раза, то  $\Delta t_{cp}$  определяется приближенно как среднеарифметическая разность температур:

$$\Delta t_{cp} = 0,5 * (\Delta t_6 + \Delta t_M)$$

$$\Delta t_{cp} = 0,5 * 10 + 13 = 11,5 \text{ K}$$

В [43] существует описание типов пластин в пластинчатом теплообменнике. Выбираем пластины типа 0,6 р (табл. 2.8).

Соотношение ходов для горячего теплоносителя X1 и холодного X2:

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{G_{гр}}{G_{нагр}}^{0,636} \cdot \frac{\Delta P_{гр}}{\Delta P_{нагр}}^{0,364} \cdot \frac{1000 - t_{cp}^{нагр}}{1000 - t_{cp}^{гр}}$$

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{15000}{26139}^{0,636} \cdot \frac{6}{16}^{0,364} \cdot \frac{1000 - 10}{1000 - 7} = 0,49$$

Полученное значение меньше двух, что означает эффективность для поставленной задачи симметричной компоновки (рис. 3.5)

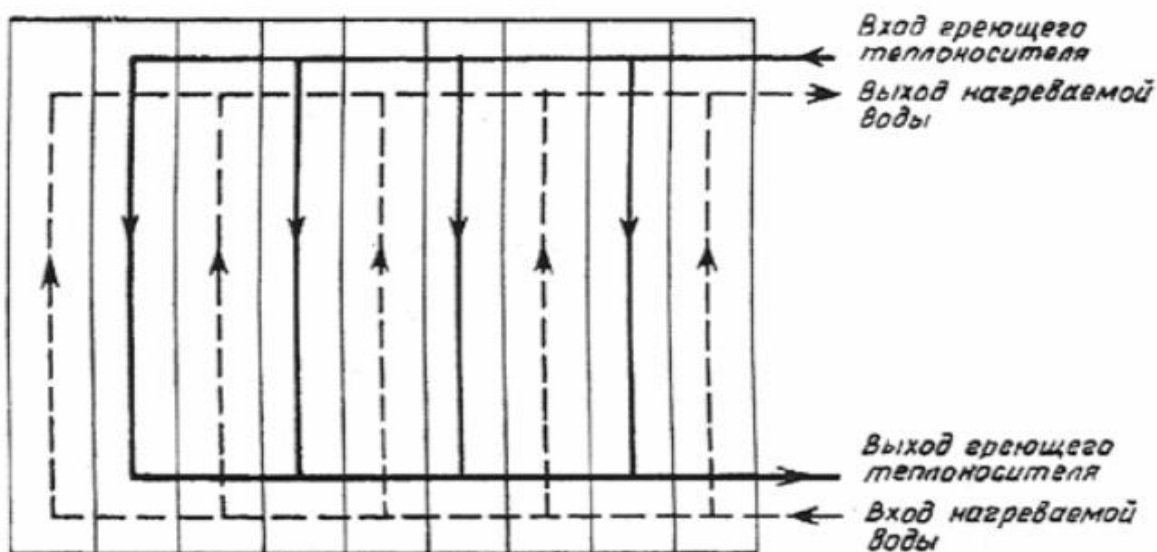


Рисунок 2.4 - симметричная компоновка пластинчатого теплообменника

Таблица 2.8 – Характеристика пластины [47]

Показатель	Числовое значение
Габарнты (длина x ширина x толщина), мм	1375x600x1
Поверхность теплообмена, кв.м	0,6
Вес (масса), кг	5,8
Эквивалентный диаметр канала, м	0,0083
Площадь поперечного сечения канала, кв.м	0,00245
Смачиваемый периметр в поперечном сечении канала, м	1,188
Ширина канала, мм	545
Зазор для прохода рабочей среды в канале, мм	4,5
Приведенная длина канала, м	1,01
Площадь поперечного сечения коллектора	0,0243
Наибольший диаметр условного прохода присоединяемого штуцера, мм	200
Коэффициент общего гидравлического сопротивления	$\frac{15}{Re^{0,25}}$
Коэффициент гидр. сопротивления штуцера $\zeta$	1,5
Коэффициенты:	
А	0,492
Б	3,0

Оптимальной скоростью нагретого абгаза является 1 м/с.

Требуемое количество каналов по охлаждаемому газу:

$$m_1 = \frac{G_1}{\omega_{\text{ОПТ}} \cdot f_k \cdot \rho_1}$$

$$m_{\text{гр}} = \frac{15000/3600}{1 \cdot 0,00245 \cdot 291} = 6$$

Требуемое количество каналов по нагреваемому рассолу, скорость которого 0,5 м/с:

$$m_{\text{нагр}} = \frac{104176/3600}{0,5 \cdot 0,00245 \cdot 1200} = 20$$

Общее живое сечение в каналах:

$$f_{гр} = m_{гр} \cdot f_k$$

$$f_{гр} = 20 \cdot 0,00245 = 0,049 \text{ м}^2$$

$$f_{гр} = 6 \cdot 0,00245 = 0,0147$$

Фактические скорости:

$$\omega_{гр} = \frac{G_1}{f_{гр} \cdot \rho_1}$$

$$w_{гр} = \frac{15000/3600}{0,0147 \cdot 291} = 0,97 \text{ м/с}$$

$$m_{нагр} = \frac{104176/3600}{0,049 \cdot 1200} = 0,49 \text{ м/с}$$

Коэффициент теплоотдачи от греющего абгаза стенке:

$$\alpha_1 = 1,16A \cdot 23000 + 283 \cdot t_{1cp} - 0,63 \cdot t_{1cp}^3$$

$$\alpha_1 = 1,16 \cdot 0,492 \cdot 23000 + 283 \cdot 7 - 0,63 \cdot 7^2 \cdot 0,97^{0,73} = 13926$$

Коэффициент теплоотдачи от стенки к рассолу:

$$\alpha_1 = 1,16 \cdot 0,492 \cdot 23000 + 283 \cdot 10 - 0,63 \cdot 10^2 \cdot 0,49^{0,73} = 8736,35$$

Коэффициент теплопередачи:

$$k = \frac{\beta}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}}}$$

где  $\beta = 0,7-0,85$  – коэффициент, зависящий от загрязнений.

$\lambda_{ст} = 16 \text{ Вт/м} \cdot \text{°С}$  при толщине  $\sigma_{ст} = 1 \text{ мм}$ .



$$K = \frac{0.8}{\frac{1}{13926} + \frac{1}{8736,35} + \frac{0.001}{16}} = 3216$$

Требуемая поверхность нагрева:

$$F_{\text{тр}} = \frac{833791,105}{3216 \cdot 11,5} = 22,5 \text{ м}^2$$

Количество ходов в теплообменнике:

$$X = \frac{F_{\text{тр}} + f_{\text{пл}}}{2mf}$$

$$X = \frac{22,5 + 0.6}{2 \cdot (6 + 20)/2 \cdot 0.6} = 1,48$$

Действительная поверхность теплообмена:

$$F = 2mX - 1 f_{\text{пл}}$$

$$F = 26 \cdot 1,48 - 1 \cdot 0.6 = 22,48 \text{ м}^2$$

Расчет выполнен по методикам, описанным в литературе [43-46].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе рассматривается возможность установки дополнительного теплообменника, а именно пластинчатого конденсатора, на установке производства ДВМ ООО «СибурТольятти», с целью извлечения дополнительного количества бутановой фракции из абгаза, увеличения производительности производства Б,ДВМ, а также сокращение выбросов легких несконденсированных углеводородов на факел.

Результаты проделанной работы заключаются в следующем:

1. Рассмотрены физико-химические основы олигомеризации (химизм, механизм, катализаторы процесса), проведен патентный поиск;
2. Рассмотрена существующая технология олигомеризации бутиленовой фракции для получения высокооктановой добавки к топливу «ДВМ» на ООО «СибурТольятти». Выявлены возможности минимальных затрат, для модернизации технологической схемы с целью получения дополнительного количества бутановой фракции из отдувок производства и сокращения выбросов в окружающую среду;
3. Предложен способ модернизации технологической схемы, заключающийся в установке дополнительного пластинчатого конденсатора. Теплообменник представляет собой пластинчатую конструкцию и необходим для извлечения из абгаза бутановой фракции;
4. Рассчитан материальный и тепловой баланс предлагаемого конденсатора. Получено количество рассола, необходимого для конденсации бутановой фракции в предлагаемом аппарате;
5. Произведен конструктивный расчет теплообменника, выяснена требуемая поверхность теплообмена.

Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности предлагаемой модернизации.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ipatieff V.N. Catalytic polymerization of gaseous olefins by liquid phosphoric acid I. Propylene // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1935. – V. 27. – № 9. – P. 1067–1069.
2. Ipatieff V.N., Corson B.B. II. Butylenes // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1935. – V. 27. – № 9. – P. 1069–1071.
3. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: ИД «Форум», 2009. – 336 с.
4. 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.
5. Hulea V., Fajula F. Ni-exchanged AlMCM-41 – An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 225. – № 1. – P. 213–222.
6. 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.
7. Yoon J.W., Chang J.-S., Lee H.-D., Kim T.-J., Jung S.H. Trimerization of isobutene over a zeolite beta catalyst // *Journal of Catalysis*. – 2007. – V. 245. – № 1. – P. 253–256.
8. Zhang X., Zhong J., Wang J., Zhang L., Gao J., Liu A. Catalytic performance and characterization of Ni-doped HZSM-5 catalysts for selective trimerization of n-butene // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – V. 90. – № 7–8. – P. 863–870.
9. 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.
10. Технологический регламент ТР-Д-3-5, Д-6-2-25-14/ ООО «СибурТольятти»/ Тольятти, 2014.

11. Фельдблюм В.Ш., Баранова Т.И. Строение продуктов и механизм олигомеризации пропилена под влиянием окиси никеля на алюмосиликате // Журнал органической химии. – 1971. – Т. 7. – № 11. – С. 2257–2263.
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. Боруцкий П.Н. Олигомеризация углеводородов // *Нефть и нефтепродукты* / Ю.В. Поконова. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2003. – С. 878–896.
14. Ipatieff V.N.; Pines H. Conjoint 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.
15. Bekker R., Prinsloo N.M. Butene oligomerization over phosphoric acid: structural characterization of products // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V.48. – № 22. – P.10156–10162.
16. Golombok M., de Bruijn J. Catalysts for producing high octane-blending value olefins for gasoline // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 208. – № 1–2. – P. 47–53.
17. 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.
18. ГЕТЕРОГЕННАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ:  
80 ЛЕТ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ. ОБЗОР. А.В. Лавренов<sup>1</sup>, Т.Р. Карпова<sup>1</sup>,  
Е.А. Булчевский<sup>1,2</sup>, Е.Н. Богданец<sup>1</sup>. Катализ в нефтеперерабатывающей  
промышленности. 2016
19. Pat. US 4946815. Solid phosphoric acid catalyst / Tai-Hsiang Chao, Fiona P. Wilcher, Mark R. Ford, Andrzej Z. Ringwelski/ Honeywell UOP LLC, 1990.
20. Pat. US 5043509/ Shaped catalyst particles utilizable for the conversion/ Tamotsu Imai, Paul T. Barger, Harold U. Hammershaimb/ Honeywell UOP LLC, 1991.

21. Pat. US 5081086 Solid phosphoric acid catalyst/ Fiona P. Wilcher, Tai-Hsiang Chao/ Honeywell UOP LLC, 1992.
22. Catalysts for Oil Refining // URL: [http://glp.shaunnorton.com/wp-content/uploads/2014/02/CatalystsforOilRefiningMay\\_2010.pdf](http://glp.shaunnorton.com/wp-content/uploads/2014/02/CatalystsforOilRefiningMay_2010.pdf). (Accessed: 11.02.16)
23. 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].
24. А.с. 1740040 СССР (НИИнефтехим). 1992 [Pat. 1740040 (USSR), 1992 (in Russ)].
25. Пат. 2159674 РФ (УГНТУ). 2000 [Pat. 2159674 (RU). 2000 (in Russ)].
26. Плаксин Г.В., Дуплякин В.К., Давыдова В.Ю., Лихолобов В.А. // Региональный научно-практический семинар Российского фонда фундаментальных исследований. Казань. 2002. Тезисы докладов. С. 74.
27. Патент WO 2006/009229. (Nippon Oil Corporation). 2006.
28. Зарубежные каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и переработки газов: Справочник /Под ред. В.К. Дуплякина. Омск: ОмГТУ, 2001. 244 с.
29. Pat. 8853483 (US). (Catalytic Distillation Technologies). 2014.
30. Лепаж Ж.-П., Селезнев Ю.Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. № 5. С. 3
31. WO 2013064302. Olefin oligomerization process/ Georges Mathys, Geraldine Tosin, Joris FRANKEN, Johan Martens, Marcel Janssen/ ExxonMobil Chemical Patents Inc., 2013.
32. Хашагульгова Н.С., Коновальчиков Л.Д., Нефедов Б.К., Колесник С.О. // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 12. С. 5
33. Лавренов А.В., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 249

34. Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Михайлова М.С., Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 1. С. 87
35. Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Савельева Г.Г. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2012. Т. 5. № 4. С. 376
36. Методические указания по курсовому проектированию/ ТГУ; Сост.: В. Е. Стацюк, И. В. Цветкова. Тольятти, 2006. 17с.
37. Эпова Т.И., Пономарева Н.Н. Методические указания к выполнению курсовой работы по общей химической технологии – Тольятти, ТГУ, 2006. – 9 с.
38. Гутник С.П. Расчеты по технологии органического синтеза. М: Химия, 1988. – 272 с.
39. Справочник нефтехимика. Под ред. С.К. Огородникова – Л: Химия, 197 . Т.2. – 592 с.
40. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю.И. Дытнерского М: Химия 1991. – 496 с.
41. Павлов. К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л: Химия, 1977. – 576 с.
42. А.П. Крючков. Общая технология синтетических каучуков/Изд. 3-е. Изд-во «Химия». М.: - 1965 г.
43. СП 41-101-95 «Проектирование тепловых пунктов». Введен 1996 г.
44. ГОСТ 15518-87 «Аппараты теплообменные пластинчатые». Введен 1990 г.
45. Назмеев Ю.Г., Лавыгин В.М. Теплообменные аппараты ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1998.
46. Лебедев П.Д. Теплообменные, сушильные и холодильные установки. М.: Энергия, 1972.

47. ГОСТ 15518-87. Аппараты теплообменные пластинчатые. Типы, параметры и основные размеры. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999.