

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
Н-БУТЕНОВ****Н.Ю.ЗЕЙНАЛОВ, Ф.Д.АЛИЕВА, Р.А.ГУСЕЙНОВА**
Бакинский Государственный Университет

В статье приводятся результаты исследований по разработке технологии процесса олигомеризации н-бутенов в присутствии каталитического комплекса на основе хлорида алюминия с толуолом и этилхлоридом. Установлено, что с целью достижения максимальной селективности по сырью и увеличения выхода целевых олигомеров наиболее оптимальным является проведение процесса олигомеризации в проточном реакторе идеального смещения.

Одним из интенсивно развивающихся областей нефтехимии является разработка эффективных способов получения олигомеров и соолиго-меров на основе низших олефинов и использования их в качестве основ низкозастывающих смазочных масел, лакокрасочных покрытий и др.[1-2]. В частности, олигомеры н-бутенов нашли применение в производстве гидрожидкостей, основ белых медицинских и кабельных масел, смазочно-охлаждающих средств и др. [2,3]. Для получения этих олигомеров наиболее доступным видом углеводородного сырья является бутан-бутиленовая фракция газов каталитического крекинга.

Как известно [4], из указанной фракции углеводородов C₄ бутены не могут быть выделены в чистом виде обычными физическими методами. Для практических целей бутен-1 может быть выделен из газов в смеси с изобутан-изобутиленовой фракцией. Учитывая этот факт, можно сделать вывод о том, что из очищенной C₄ фракции углеводородов путем ректификации также возможно выделить в основном изобутан-изобутиленовую фракцию с бутеном-1. Далее оставшаяся смесь н-бутана и бутена-2 после обогащения бутеном-1 направляется на установку олигомеризации [2]. Нами была разработана технологическая схема процесса олигомеризации н-бутенов в присутствии каталитического комплекса на основе хлорида алюминия, толуола и этилхлорида (в соотношении 1 : (2,5-4) : (0,5-0,84) %мас). Следует отметить, что к особенностям процесса олигомеризации н-бутенов в присутствии разработанного хлоралюминиевого комплекса относится интенсивное тепловыделение особенно в начальный период реакции. Высокая экзотермичность процесса создает серьезную проблему, связанную с отводом тепла. Проведение процесса олигомеризации в обычных реакторах с адиабатическим режимом работы, сопряжено со значительным разогревом реакционной массы, превышающим допустимый верхний предел температуры процесса олигомеризации [5].

Поэтому с точки зрения достижения максимальной селективности процесса наиболее выгодным должно быть использование изотермического реактора идеального вытеснения, как самого высокопроизводительного. Однако, из-за высокой концентрации н-бутенов на входе в реактор и соответствующего повышения начальной скорости процесса, а также из-за изменяющейся гидродинамики потока за счет повышения вязкости реакционной массы применение реактора идеального вытеснения оказалось затруднительным.

Учитывая вышеуказанные недостатки реактора идеального вытеснения, нами для выбора оптимального реакторного узла получения олигомеров н-бутенов в присутствии разработанного хлоралюминиевого комплекса был рассмотрен проточный реактор идеального смещения "(рис.2).

Для расчета этого реактора были использованы выявленные закономерности процесса олигомеризации. Обычно расчет модели реактора включает в себя уравнения материального и теплового балансов. Уравнение материального баланса представляет собой кинетическую модель реакции [6]:

$$\begin{cases} -\frac{d[M_1]}{d\tau} = \left[\frac{K_{11}([M_1]+[M_2]) + K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{об}}{K_u([M_1]+[M_2]) + K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{об}} \right] K_u C_k^0 [M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{d\tau} = \left[\frac{K_{12}([M_1]+[M_2]) + K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{об}}{K_u([M_1]+[M_2]) + K_{11}[M_1] + K_{12}[M_2] + K_{об}} \right] K_u C_k^0 [M_2] \end{cases}$$

Уравнение теплового баланса записывается в следующем виде:

$$\begin{cases} C = C_0 + r\tau \\ (T_0 - T) + \frac{\tau}{\rho C_p} Q_p r - \frac{K_T F_T}{\nu \rho C_p} (T - T_{TH}) = 0 \end{cases}$$

где: ν - объемный расход сырья, м³/мин;

δ - плотность реакционной массы, кг/м³;

C_p - теплоемкость реакционной смеси, ккал/кг·град;

K_T - коэффициент теплопередачи, ккал/м²-мин град;

T_0 - температура на выходе из реактора, °С;

T_{TH} - температура теплоотводящего агента, °С;

T - температура реакции, °С;

τ - текущая координата, мин;

Q_p - тепловой эффект реакции, ккал/моль;

F_T - поверхность теплосъема, м².

Сопоставление произведенных результатов расчета рис. с данными, полученными на опытно-промышленной установке, позволили установить их воспроизводимость и адекватность выбранной модели.

Была изучена зависимость изменения температуры в реакторе и конверсии мономеров от площади теплосъема. Полученные данные приводятся на рис.1. Как видно, при температуре теплоносителя 50°С и изменении температуры входящего потока от 30 до 120°С при полной конверсии сырья площадь теплосъема в течении 60 мин меняется от 87,4 до 94,5м².

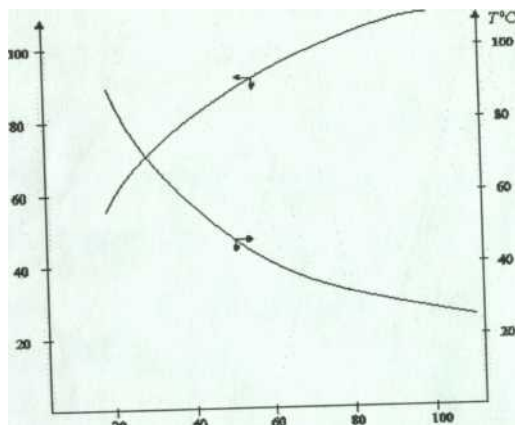


Рис.1. Зависимость конверсии мономеров (K) и температуры (T) в реакторе от площади теплосъема (F).

В результате проведенной работы была разработана принципиальная технологическая схема олигомеризации н-бутенов (рис.2). Она включает следующие стадии:

- приготовление каталитического комплекса;
- олигомеризация н-бутенов;
- ректификация олигомеризата и выделение целевых фракций

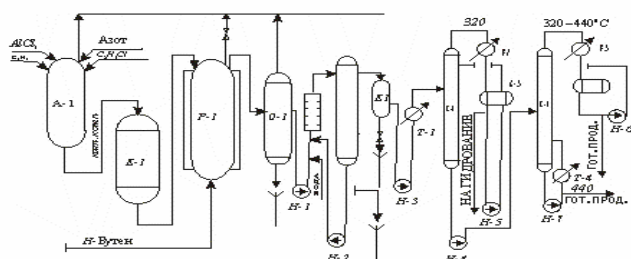


Рис.2. Технологическая схема производства олигомеров н-бутенов

- A-1 – узел приготовления катализатора;
- R-1 – реактор олигомеризации; E-1+4 – ёмкости;
- H-1+7 – насосы; C-1 – смеситель; O-1+2 – отстойники;
- T-1+4 – теплообменники; K-1+2 – колонны ректификационные.

Каталитический комплекс готовится в специальном аппарате с мешалкой А-1, куда подаются осушенный толуол (с содержанием влаги не более 20 ррт), хлорид алюминия и этилхлорид, взятые в соотношении. Они перемешиваются при 50-60°С в течение 1 часа с целью образования комплекса.

Далее катализаторный комплекс по мере готовности перекачивается в сборник (Е-1), откуда подается в реактор (Р-1), где осуществляется процесс олигомеризации н-бутенов. Температура реакции регулируется количеством и температурой хладагента, подаваемого в рубашку, давление в системе поддерживается на уровне 0,5÷1,0 МПа. После выделения в сепараторе С-1 непрореагировавших бутенов продукт реакции направляется на промывку. После отмывки углеводородный слой поступает на осушку, затем олигомеризат отводится на ректификацию в колонну К-1, где сверху выделяются углеводороды, выкипающие до 320°С, которые далее направляются на гидрирование. С низа колонны фракция, выкипающая выше 320°С, направляется в вакуумную колонну К-2, где сверху отводятся олигомеры с температурой кипения 320-440°С. Последние после гидрирования могут быть использованы в качестве смазочно-охлаждающих средств или основы кабельных масел. С низа колонны отводится фракция, выкипающая выше 440°С, которая может применяться в качестве смягчителя в производстве герметизирующей ленты.

Таким образом, полученные в ходе исследования процесса олигомеризации н-бутенов результаты изучения технологии получения олигомеров и испытания их в различных областях техники с положительными результатами позволяют заключить, что указанный процесс может рекомендован к промышленной реализации.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс олигомеризации н-бутенов, бутан-бутиленовой фракции, выделенных из газов каталитического крекинга с использованием каталитического комплекса на основе хлорида алюминия, толуола и этилхлорида. Установлены оптимальные условия процесса, обеспечивающие селективность процесса и высокий выход целевых олигомеров н-бутенов.
2. Изучена кинетическая модель процесса олигомеризации н-бутенов и показана адекватность ее в широком интервале изменения условий процесса экспериментальным данным. На основе предложенной математической модели рассчитан реактор олигомеризации н-бутенов. Разработана технологическая схема олигомеризации н-бутенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. Японии №60 – 124602, 1985
2. Камбаров Ю.Г. и др. Олигомеризация н-бутенов на кислотных катализаторах. В сб. / Науч. труды ВНИИ Олефин" – М.: ЦНИИТЭ нефтех., 1989, с.51-53
3. Пат. Австралии 199886110, МПК⁶ С10С 035/04 Улучшенный процесс олигомеризации н-бутенов. 04.10.2002. // РЖХ. 2004, 19П174П.
4. Мастерс К.Р., Прохазка И.А. Комбинирование процессов получения МТБЭ и алкилирования. // Нефть. Газ и нефтехимия – 1988, №8, с.102-105
5. Пат. США. 6335473, МПК⁷ С 07 С 41/01 Способ проведения экзотермических реакций, 04.03.2002 // РЖХ. 2004, 19Н166П.
6. Зейналов Н.Ю. и др. Математическое моделирование процесса олигомеризации н-бутенов // Вестник БГУ, Сер. ест. наук. 2002, №4, с. 42-46

n-BUTENLƏRİN OLİQOMERLƏŞMƏSİ PROSESİNİN TEKNOLOGİYASININ İŞLƏNMƏSİ

N.Y.ZEYNALOV, F.D.ƏLİYEVƏ, R.Ə.HÜSEYNOVA

XÜLASƏ

n-butenlərin alüminium xlorid, toluol və etil xlorid əsasında hazırlanmış katalitik kompleks iştirakında oliqomerləşməsi prosesinin texnologiyasının işlənməsi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, məqsədli oliqomerlərin çıxımını artırmaq və xammala görə maksimum selektivlik əldə etmək üçün oliqomerləşmə prosesinin axar tipli ideal qarışdırıcı reaktorlarda reallaşdırılması daha optimal hesab olunur.

GROUNDWORK TECHNOLOGY PROCESS N-BUTEN'S OLIGOMERIZATION

N.Y.ZEYNALOV, F.D.ALİYEVƏ, R.A.HUSEYNOVA

SUMMARY

In the article is taken results research by groundwork technology process n-buten's oligomerization in present catalytic complex on basics $AlCl_3$ with toluol and ethylchloride.

It has been established that for achieve maximal selective raw material and increase exit output special oligomers more optimal to be see off process oligomerization in running reactors ideal shift.