

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА

**Кафедра технологии химических
веществ для нефтяной и газовой
промышленности имени И.М. Губкина.**

Серия: Методическое обеспечение
самостоятельной работы студентов.

И.С. Паниди, В.А. Трофимов

**Производство высших разветвленных олефинов
олигомеризацией пропилена
на фосфорнокислотном катализаторе.**

Под редакцией проф. М.А. Силина

Методические указания
к выполнению курсовой работы.

Для студентов всех специальностей
Факультета химической технологии и экологии.

Москва – 2015 г.

УДК 661.7.

Производство жидких разветвленных олефинов олигомеризацией пропилена на фосфорнокислотном катализаторе (И.С. Паниди, В.А. Трофимов). - М.; РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2015), 17 с.

В методических указаниях даны варианты комплектов исходных данных процесса производства жидких разветвленных олефинов от димера до гептамеров пропилена, необходимые для проведения расчета установки, работающей с примерением гетерогенного катализатора – фосфорной кислоты, нанесенной на кизельгур. Приведена структура пояснительной записки.

В методическом указании подробно изложен принцип проведения технологического расчёта, положенного в основу программ расчета основных материальных потоков установки.

Составленные программы, позволяют также провести тепловой расчёт аппаратов реакционного блока, вычислить как величину интегрального значения удельного теплового эффекта, учитывающего и целевую, и побочные реакции, а также суммарную теплоту процесса, рассчитанную с учетом производительности установки.

Методические указания предназначены для студентов химико-технологического факультета.

Издание подготовлено на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности.

Работа одобрена и рекомендована к изданию учебно-методической комиссией факультета химической технологии и экологии.

Рецензент доцент В.И. Фролов.

Российский государственный университет нефти и газа имени
И.М. Губкина, 2015 г.

Общие положения.

Курсовая работа по технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности выполняется в соответствии с учебным планом и имеет своей целью закрепление студентами знаний, полученных при изучении теоретического курса, более глубокое ознакомление с сырьевой базой и технологией конкретных производств, приобретение практических навыков в области расчета и проектирования технологических установок и отдельных аппаратов.

Курсовая работа, выполняемая студентами на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности, оформляется в виде пояснительной записки и технологической схемы процесса, а также презентации, записанных на электронный носитель.

Все расчеты проводятся с использованием международной системы единиц измерения (СИ), технологическая схема вычерчивается в соответствии с требованиями ГОСТ системы ЕСКД.

1. Структура расчетно-пояснительной записки.

1.1. Титульный лист.

1.2. Задание на курсовую работу. Задание студент получает на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности у преподавателя - руководителя курсовой работы. В задании указывается тема, номер варианта комплекса необходимых для выполнения работы исходных данных, приведенных в приложении к настоящим методическим указаниям.

1.3. Оглавление.

1.4. Введение. Во введении студенту необходимо отметить практическую значимость жидких олефинов для промышленного производства важнейших продуктов нефтехимии, областях их использования и перспектив развития этих производств в соответствии с их потребностью в наиболее развитых в техническом отношении странах.

1.5. Обзор литературы. Краткий обзор литературы по промышленным

методам получения жидких олефинов((химизм и оптимальные условия синтеза, источники сырья и особенности технологического оформления процесса. Исторические, экономические и экологические аспекты производства и применения высших жидких олефинов.

1.6. Технологическая схема. Физико-химические основы выбранного способа производства , обоснование выбора технологической схемы процесса, описание технологической схемы процесса с указанием технологического режима и назначения отдельных аппаратов.

1.7. Обоснование выбора технологической схемы рассматриваемого процесса, исходя из результатов проведенного расчёта.

1.8. Расчет материальных потоков установки, определение расходных показателей процесса.

1.9. Определение теплоты процесса получения олигомера заданного строения, теплового эффекта и теплоты реакции.

1.10. Расчет теплового баланса реактора, определение расхода охлаждающей воды, подаваемой в межтрубное пространство реактора для поддержания в нем необходимого температурного режима.

1.11. Литература. Ссылка на литературу приводится в тексте, литературные источники располагаются в порядке цитирования и приводятся в соответствии с правилами библиографического описания произведений.

2. Исследование влияния основных параметров процесса на олигомеризацию пропилена в присутствии фосфорнокислотного катализатора.

Процесс олигомеризации пропилена обычно проводится в интервале температур 170 – 230 град. С , давлении 1,7 – 8,0 МПа и продолжительности контакта 5 -60 сек.. Эти параметры для каждого конкретного случая определяются тем целевым продуктом, производству которого он

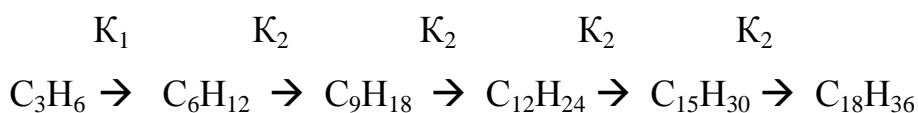
предназначен. Поэтому в задании на курсовое проектирование содержится лишь следующее: жидкий разветвлённый олефин как целевой продукт данного синтеза и производительность установки по нему (указываются преподавателем).

Разработке технологической схемы предшествует анализ вероятного протекания олигомеризации в интервале указанных выше условий (температуры , давления и продолжительности процесса) и установление близких к оптимальным условий работы реактора, позволяющие получать максимальное количество целевого продукта при максимальном использовании реакционного пространства реактора и близких к минимальным значениям расходных показателей по сырью (пропилену).

Анализ проводится с применением составленной на кафедре программы (файл Олиг2009), позволяющей установить эти параметры .

В основе этой программы лежит следующее. Общая кинетическая схема олигомеризации - система последовательных реакций, при составлении которой принято, что после каждого акта присоединения очередной молекулы пропилена образуется стабильный продукт, способный к дальнейшему присоединению олефина.

Кинетическая схема реакции выглядит следующим образом:



Константы скоростей реакций (И.М. Колесников) приняты равными $K_1 = 0.01 \text{ с}^{-1}$ и $K_2 = 0.1 \text{ м}^3$ и из-за отсутствия данных о влиянии на них температуры и давления в учебных целях принято, что они являются в этих условиях постоянными.

Определённую сложность составляет расчёт исходной концентрации в реакционной смеси пропилена (моль\л). Так как процесс осуществляется в жидкой фазе, программа в начале ее работы реализует расчёт мольно-объемной концентрации (иначе мольной плотности) пропилена в заданных условиях.

Эта величина, в зависимости от принимаемых к расчёту температуры и давления в системе, рассчитывается по уравнению Бенедикта-Вебба-Рубина:

$$P=RTv+(B_0RT-A_0-C_0/T^2)v^2+bRT-a)v^3-aev^6+cv^3/(1+gv^2)\exp(-hv^2).$$

Здесь P- давление в системе, атм;

T – температура, К;

v – мольно-объёмная концентрация, моль/л;

R – газовая постоянная (0.082055 л атм/моль град.)

Константы для пропилена; $A_0=6.11220$; $B_0=0.0850647$; $C_0 \cdot 10^{-6} = 0.439182$;
 $a=0.774056$; $b=0.0187059$; $c \cdot 10^{-6} = 0.102611$; $e \cdot 10^3=0.455696$; $h \cdot 10^2=1/829$.

Расчёт мольно-объёмной концентрации пропилена для каждого случая реализуется программой, в которой предусмотрен её расчёт.

В соответствии с приведённой кинетической схемой, программа содержит также систему шести дифференциальных уравнений, позволяющую определять содержание как неконвертированного пропилена, так и всех продуктов реакции в каждый момент синтеза в соответствии с установленным шагом интегрирования.

$$d[C_3H_6]/dt = k_1[C_3H_6] [C_3H_6] - k_2[C_3H_6] [C_6H_{12}] - k_2[C_3H_6] [C_9H_{18}] -$$

$$- k_2[C_3H_6] [C_{12}H_{24}] - k_2[C_3H_6] [C_{15}H_{30}] - k_2[C_3H_6] [C_{18}H_{36}]$$

$$d[C_6H_{12}]/dt= k_1[C_3H_6] [C_6H_{12}] - k_2[C_3H_6] [C_6H_{12}]$$

$$d[C_9H_{18}]/dt= k_2[C_3H_6] [C_6H_{12}] - k_2[C_3H_6] [C_9H_{18}]$$

$$d[C_{12}H_{24}]/dt= k_2[C_3H_6] [C_9H_{18}] - k_2[C_3H_6] [C_{12}H_{24}]$$

$$d[C_{15}H_{30}]/dt= k_2[C_3H_6] [C_{12}H_{24}] - k_2[C_3H_6] [C_{15}H_{30}]$$

$$d[C_{18}H_{36}]/dt= k_2[C_3H_6] [C_{15}H_{30}]$$

Следующий этап работы заключается в использовании программы расчета состава продуктов процесса олигомеризации. Последняя предусматривает работу установки по одному из двух направлений. Первое – реализация процесса, когда в реактор поступает в качестве сырья только

пропилен. К этой части расчёта приступают в том случае, когда любой из продуктов, прежде всего димер пропилена, может рассматриваться как целевой. Тогда расчет осуществляется лишь с применением варианта №1 программы.

Соответствующий путь расчёта указывается в теле программы.

Однако здесь следует иметь в виду, что когда целевыми продуктами являются три-, тетра-, пента- или гексамеры пропилена, а димерная фракция не является целевой, то она может быть возвращена на олигомеризацию с целью увеличения выхода упомянутых более высокомолекулярных целевых продуктов. В этом случае по той же программе необходим повторный расчет состава продуктов реакции с учётом на входе в реактор того количества упомянутых димеров, которые образовались в процессе синтеза. Количество их установлено в расчетах при использовании варианта 1 программы. В программе вариант № 2 расчета предусматривает схему олигомеризации с рециклом димеров. Эту операцию необходимо повторять до тех пор, пока количество димера в реакционной массе не станет равным количеству его на входе в реактор, после чего принимается, что установка вышла на работу в стационарном режиме.

3. Последовательность обработки расчетных данных.

Анализ рассчитанных величин компонентов реакционной смеси процесса олигомеризации следует начинать с оценки его по использованному свежему сырью (по пропилену). Цель анализа – убедиться в соблюдении баланса по сырью (пропилену) в полученных по вариантам 1 или 2 распечатках программ.

Расчет проводится по следующей формуле:

$$y_0 = y_1 + 2y_2 + 3y_3 + 4y_4 + 5y_5 + 6y_6 + 7y_7 \text{ (моль/л)}.$$

Здесь – y_0 –исходное количество пропилена,

y_1 – количество неконвертированного пропилена,

y_2 – количество образовавшегося димера,

y_3 – количество образовавшегося тримера,
 y_4 – количество образовавшегося тетрамера,
 y_5 – количество образовавшегося пентамера,
 y_6 – количество образовавшегося гексамера,
 y_7 – количество образовавшегося гептамера.

При соблюдении баланса (небольшое расхождение цифр может объясняться образованием в процессе более высокомолекулярных продуктов (октамер и выше), количество которых как правило незначительно, вследствие чего и не учитывается в расчётах. Это позволяет приступить к следующему этапу расчета, задача которого – определение основных технологических параметров процесса и выявление тех, которые позволяют получать целевой продукт с удовлетворительной селективностью и конверсией сырья, к составлению поточной и технологической схем процесса.

4. Определение основных технологических параметров процесса, составление поточной и технологической схем процесса.

Последующая обработка данных описанного выше расчёта позволяет оценивать величины конверсии сырья и селективности процесса во всем исследованном интервале исходных параметров (температуры, давления, продолжительности реакции):

Конверсия пропилена (моль.доли) $K = y_{1,i}/y_0$.

Селективность по пропилену в расчете на образование того или иного продукта (моль.доли) $K = n_i y_{1,i}/(y_0 - y_{1,i})$,

Где n_i – стехиометрический коэффициент уравнения образования компонента смеси продуктов реакции олигомеризации.

По вычисленным значениям конверсии сырья и селективности его затрат на получение целевого продукта строятся графики зависимости первых от продолжительности процесса.

Далее, оценивая полученные результаты, принимается решение о тех условиях, в которых должен быть реализован процесс.

После этого составляются поточная и технологическая схемы и материальный баланс процесса с учетом выявленных оптимальных условий и заданного значения производительности (по сырью или по целевому продукту).

5. Расчет теплового эффекта реакции.

Тепловой эффект и теплота реакции определяются для условий, принятых для работы установки. Расчет реализуется по закону Гесса. Необходимые для этого величины теплот образования, теплоемкостей продуктов реакций находят в соответствующей справочной литературе или вычисляют известными методами.

6. Расчет поверхности охлаждения изотермического реактора и расхода хладагента.

С учётом полученных данных, исходя из определённой величины теплоты реакции, вычисляют расход хладагента, необходимый для съёма этого количества тепла и удержания процесса в рамках изотермического режима.

7. Литература.

1. С.В.Адельсон, Т.П.Вишнякова, Я.М. Паушкин. Технология нефтехимического синтеза. Изд.2-е, Химия, М. 1985, 608 стр.
2. Высшие олефины. Производство и применение. Под ред. М.А. Далина. Химия, Л. 1984,264 стр.
3. А.И. Скобло, Ю.К. Молоканов, А.И. Владимиров, В.А. Щелкунов.

Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. Изд. 3-е, Недра-Бизнесцентр, М., 2000. 677 стр.

4. М.М. Викторов. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчёты. Химия, Л. 1997. 360 стр.
5. А.С. Казанская, В.А. Скобло. Расчёты химических равновесий. Справ. табл. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, М. 1998. 76 стр.
6. И.С. Паниди, Л.И. Толстых. Химическая технология органических веществ. Лабораторный практикум. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (рукопись, кафедра ТХВ), М. 2010. 186 стр.

Приложение.

Условия проведения процесса олигомеризации пропилена.

Температура 188⁰С , давление 6.0 МПа.

Процесс реализуется без рециркуляции димерной фракции.

Время, пропилен, Димер, Тример, Тетрамер, Пентамер, Гексамер, Гептамер,

<u>сек.</u>	<u>моль/л</u>	<u>моль/л</u>	<u>моль/л</u>	<u>моль/л</u>	<u>моль/л</u>	<u>моль/л</u>	<u>моль/л</u>
0.00	1.6170	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5.00	1.4519	0.0476	0.0171	0.0029	0.0014	0.0000	0.0000
10.00	1.2487	0.0685	0.0406	0.0167	0.0059	0.0017	0.0005
15.00	1.0442	0.0744	0.0567	0.0323	0.0147	0.0056	0.0025
20.00	0.8598	0.0733	0.0652	0.0446	0.0245	0.0113	0.0066
25.00	0.7032	0.0691	0.0687	0.0531	0.0332	0.0174	0.0124
30.00	0.5744	0.0641	0.0694	0.0585	0.0401	0.0230	0.0191
35.00	0.4701	0.0591	0.0685	0.0617	0.0453	0.0279	0.0261
40.00	0.3861	0.0545	0.0670	0.0635	0.0491	0.0319	0.0328
45.00	0.3183	0.0505	0.0652	0.0645	0.0519	0.0352	0.0391
50.00	0.2636	0.0470	0.0634	0.0649	0.0540	0.0379	0.0447
55.00	0.2191	0.0440	0.0617	0.0650	0.0555	0.0400	0.0497
60.00	0.1825	0.0415	0.0601	0.0649	0.0567	0.0417	0.0539
65.00	0.1530	0.0393	0.0588	0.0647	0.0575	0.0431	0.0577

70.00 0.1285 0.0375 0.0576 0.0644 0.0582 0.0442 0.0610