

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1 Теоретические сведения

2 Основные факторы процесса

3 Описание установки олигомеризации

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Ограниченная реакция полимеризации с получением жидких продуктов небольшой молекулярной массой называется

олигомеризацией, а продукты - **олигомерами**

Назначение процесса олигомеризации

Получение полимербензина путем совместной или раздельной полимеризацией пропилена и бутиленов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Если при олигомеризации ставится задача получить сырьё для нефтехимии, получаемый полимербензин подвергают перегонке.

Для производства синтетических моющих средств, ПАВ:

- димеры пропилена (фракция НК – 125оС)
- тримеры пропилена (фр 125 – 175оС);
- тетрамеры пропилена (175 – 260оС);
- остаток выше 260оС.

При олигомеризации изобутилена образуются полиизобутилен - используется в производстве синтетического каучука, присадок к маслам и т.д.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Олигомеризация олефинов осуществляется

Термическим способом	Температура – 480-550оС, давление -10-13 МПа	Низкая селективность, сильное газообразование
Каталитическим способом	Карбоний-ионный механизм, катализатор - H_2SO_4, H_3PO_4, температура – 150-220оС, давление - 1,75-12,6 МПа.	Наиболее распространенный способ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химизм процесса олигомеризации

Процесс полимеризации может иметь ступенчатый и цепной характер.

Сущность ступенчатого механизма: вначале две молекулы мономера соединяются и образуют димер, который присоединяет еще одну молекулу, образуя тример и т.д.

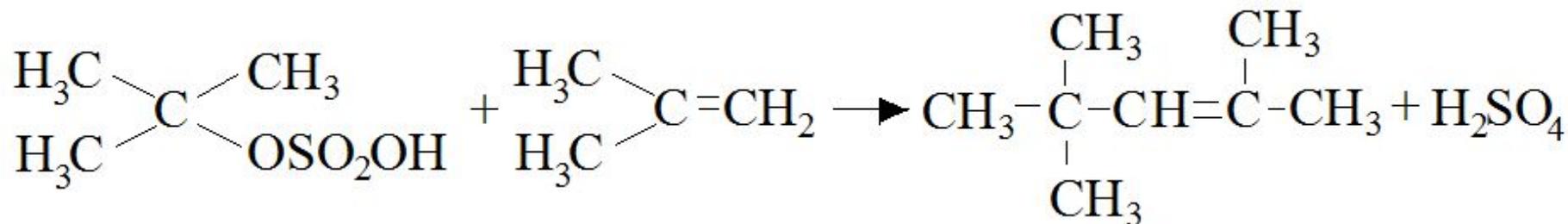
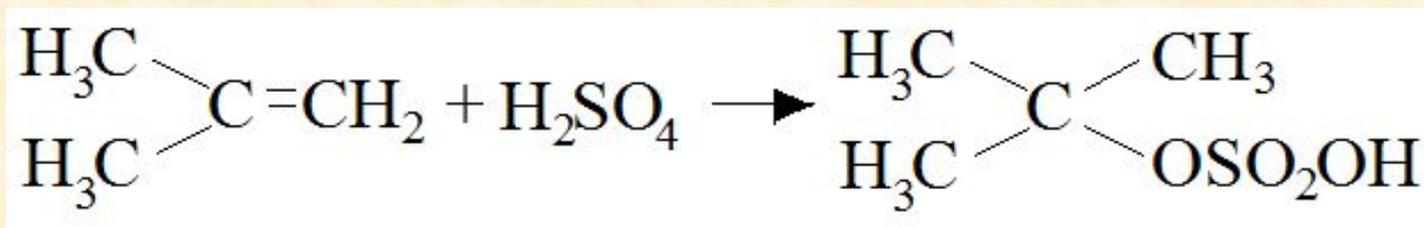
Промежуточные соединения устойчивы и их можно выделить.

Полимеризация в основном протекает по ионному цепному механизму.

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

C_3H_6 – мономер	$2C_3H_6 \rightarrow C_6H_{12}$ – димер
$3C_3H_6 \rightarrow C_9H_{18}$ – тример	$4C_3H_6 \rightarrow C_{12}H_{24}$ – тетроммер

С использованием серной кислоты в качестве катализатора



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химизм процесса олигомеризации

Побочные реакции:

- распад (крекинг);
- алкилирование;
- диспропорционирование алкенов.

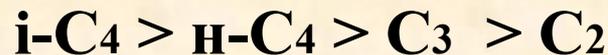
ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Качество сырья

В качестве сырья обычно используют:

- фракции жирных газов процессов КК, ТК, коксования;
- пропиленовые и/или бутиленовые фракции газов пиролиза.

По реакционной способности низшие олефины располагаются следующим образом:



Для получение бензина – проводят совместную олигомеризацию $\Sigma C_3 \dots C_4$.

Для получение сырья для нефтехимии – используют пропилены или бутилены.

Содержание олефинов в сырье **20-45%**.

Некоторые примеси в сырье ухудшают качество полимербензина и сокращают срок работы катализатора. Например, сероводород может образовывать в процессе полимеризации меркаптаны.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Катализаторы

В качестве *кислотных катализаторов* обычно используют:

Минеральные кислоты H_2SO_4 , H_3PO_4	Являются более активными
Соли сильных кислот: $AlCl_3$, BF_3	
Пирофосфорная кислота на оксиде кремния - «твердая фосфорная кислота»	Большее распространение, малый срок службы (45 суток)
Жидкая фосфорная кислота на кварце	

- 1) При воздействии температуры силикофосфатная основа катализатора теряет прочность;
- 2) При присутствии воды в сырье силикофосфатная основа катализатора подвергается гидролизу и разрушается, поэтому ограничивают содержание влаги в сырье, но отсутствие воды также недопустимо, (норма по влаге = 0,2% масс.).

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Катализаторы

Высококремнеземный цеолит типа ЦВМ в водородной форме с добавлением промотора

Температура, оС	320-450
Давление, МПа	1,5-2,0
Конверсия олефинов, %	90-98
Выход жидкого продукта, % масс.	100-120
Октановое число (ИОЧ)	89-98
Два попеременно работающих реактора	Катализатор выдерживает до 20 регенераций

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Температура

Температура процесса составляет 160...230°C.

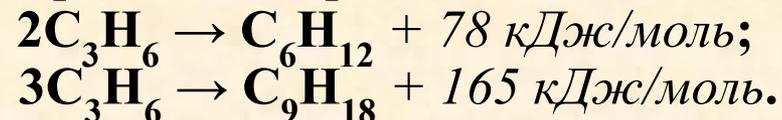
При температуре ниже 130oC вместо полимеризации происходит образование фосфорнокислотных эфиров

Чрезмерное повышение температуры – распад полимерных карбокатионов, образование диеновых углеводородов, дезактивация катализатора

Нижний предел температуры ограничивается малой скоростью основных реакций.

Верхний предел температуры ограничивается усилением побочных реакций деструкции продуктов и усилением коксообразования катализатора.

Основные реакции процесса сопровождается выделением тепла.



Съём тепла обычно производят в результате испарения конденсата в межтрубном пространстве реактора. Температуру в реакторах обычно регулируют давлением в межтрубном пространстве реактора.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Давление

Составляет 1,75-12,6 МПа (чаще 3,5-6,0 МПа).

Термодинамически *повышение давления* в реакторах способствует *повышению скорости основных реакций*.

- Если процесс проводят в жидкой фазе - роль давления не существенна.

- Если процесс проводят в паровой фазе, то роль давления заключается в смывании смол с поверхности катализатора, чем больше давление, тем больше смывание.

	Ткрит,°С
C_3H_6	96
C_4H_8	140...150

Процесс проводят при большой кратности циркуляции лёгких фракций.

Если целевой продукт – тетрамерная фракция, то циркулируют ди- и тримерные фракции

ТЕХНОЛОГИЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ

Предусмотрено использование **двух попеременно работающих реакторов** (межрегенерационный период одного реактора 300-420 ч.)

Процесс в выделением тепла – при температуре выше 230оС образуются высшие полимеры и на поверхности катализатора образуют смолистые отложения

Реакторы полимеризации отличаются друг от друга **по способу отвода тепла.**

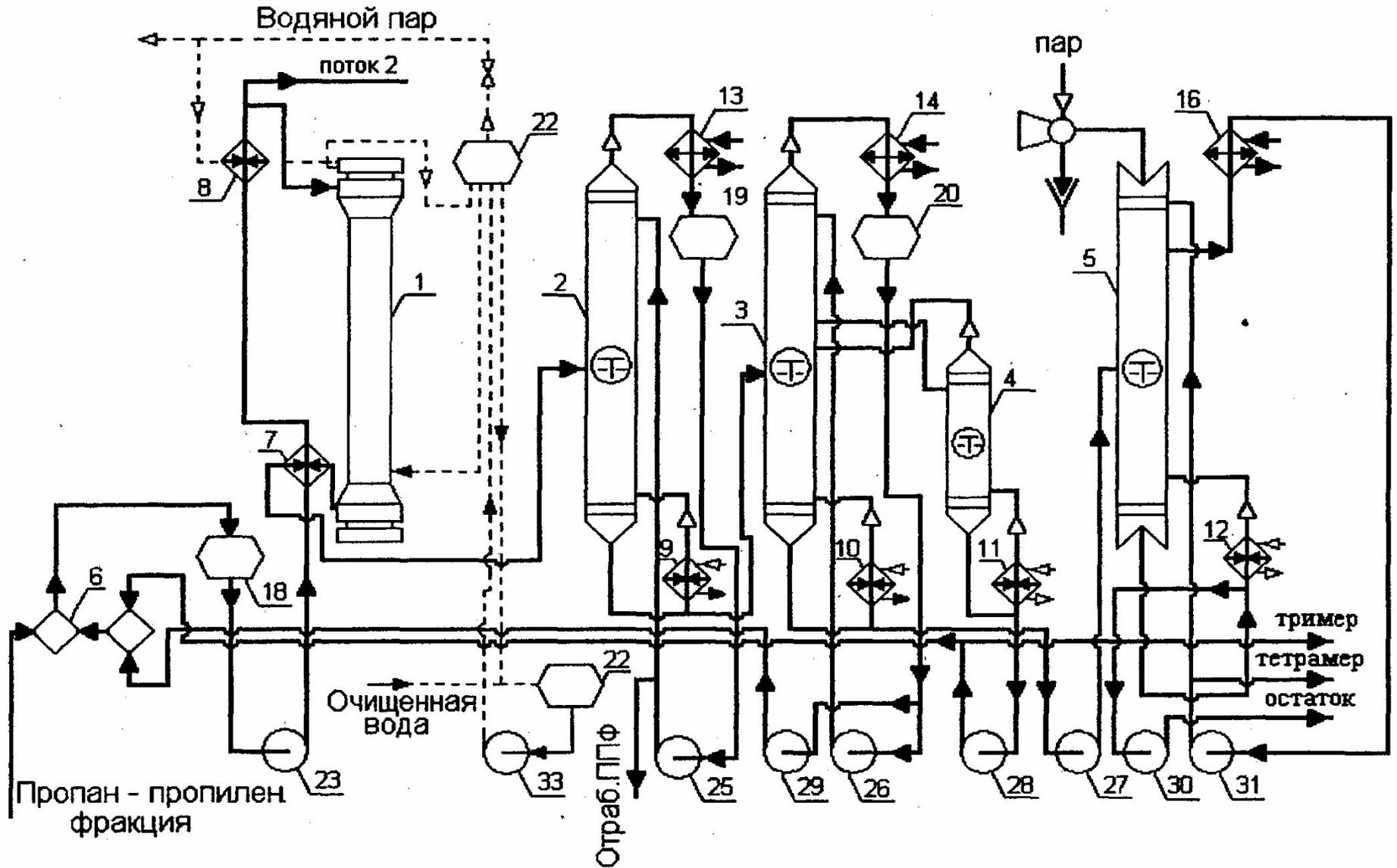
- Если отвод тепла осуществляется через стенку, то используются **реакторы типа кожухотрубчатых теплообменников, или типа «труба в трубе».** В трубном пространстве реактора находится катализатор, а в межтрубном пространстве находится хладагент (обычно водяной конденсат).
- В случае применения **реакторов камерного типа (полочные реакторы),** съём тепла обычно осуществляют холодным сырьевым потоком, который подаётся в реакторы, минуя теплообменник

ТЕХНОЛОГИЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ

Реактора олигомеризации

Аппарат теплообменного типа	Камерный реактор
<ul style="list-style-type: none">- Вертикальный.- Трубки заполнены катализатором.- По межтрубному пространству циркулирует паровой конденсат.- Для улавливания катализаторной пыли под нижней трубной решеткой имеются сетка и перфорированная решетка.	<ul style="list-style-type: none">- Катализатор размещается в несколько слоев высотой от 1,5 до 3 м.- Тепло отводится рециркулирующей отработанной ППФ.- Отработанная ППФ подается в несколько точек по высоте реактора, при этом сырьё значительно разбавляется (снижается содержание в нем олефинов).

УСТАНОВКА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ



ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ППФ

Показатели	При получении полимербензина	При получении сырья для нефтехимии
Содержание пропилена в сырье, % мас.	44	44
Получено, % мас. :		
Стабильный полимеризат	34,8	32,5
В том числе		
- димеры	-	5,1
- тримеры	-	8,2
- тетрамеры	34,8	19,2
Остаток выше 260 °С	2,0	4,3
Отработанная ППФ	62,0	62,0
Потери	1,2	1,2

ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ

<u>Мономер или отработанная ПШФ или ББФ</u>	Используется как технологическое топливо
<u>Полимербензин</u>	Имеет МОЧ 80-85. В смеси с другими бензинами он ведет себя как продукт, имеющий ОЧ 90 - 135, в зависимости от природы компонентов, с которыми его смешивали. (В настоящее время полимеризация с целью получения полимербензина практически не применяется).
<u>Остаток (выход 5-7%),</u>	Компонент котельного топлива. В нем в основном алкены изостроения. Этот продукт имеет низкую температуру застывания. Из-за высокой концентрации алкенов, он может являться инициатором различных термических процессов, проявляет поверхностно-активные свойства.