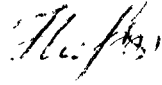


На правах рукописи

НАЗМИЕВА ИЛЬЗИЯ ФАРТОВНА



**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА**

02.00.13 – нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2005

**Работа выполнена в ОАО «Нижекамскнефтехим»
и в Казанском государственном технологическом университете**

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор Зиятдинов Азат Шаймуллович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Гаврилов Владимир Иванович

кандидат технических наук,
Фахрутдинов Булат Ревович

Ведущая организация: ОАО «Волжский научно-исследовательский
институт углеводородного сырья», г.Казань

Защита состоится « 1 » 12 2005 г. в « 14 » часов на заседании
диссертационного совета Д 212.080.05 в Казанском государственном техно-
логическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (зал
заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государ-
ственного технологического университета

Автореферат разослан « 28 » октября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



М.В. Потапова

2006-4
18929

2194432

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интенсивное развитие вторичных процессов деструктивной переработки нефти привело к появлению на нефтеперерабатывающих заводах ресурсов углеводородов C_3 - C_4 в количествах, значительно больших, чем их можно было ввести в состав моторных топлив без превышения допустимого уровня давления насыщенных паров. В связи с этим в промышленных масштабах начали применять процесс каталитической олигомеризации пропилена и бутиленов с целью получения жидких продуктов C_6 - C_{15} , которые можно было бы использовать в качестве компонентов высокооктанового бензина. В нефтепереработке этот процесс получил название полимеризации, а продукты реакции стали называть полимер-бензинами или полимер-дистиллятами.

Первоначально в качестве сырья для получения полимер-бензинов использовали смешанные пропан-пропиленовые и бутан-бутиленовые фракции. Позднее процессы олигомеризации пропилена и бутиленов стали проводить раздельно, так как продукты олигомеризации, помимо использования в качестве компонентов моторных топлив, начали применять в качестве сырья для ряда нефтехимических процессов.

В настоящее время широкое распространение получило превращение пропилена в разветвленные олефины C_9 - C_{12} . Это связано, с одной стороны, с ростом ресурсов пиролизного пропилена, а с другой – с ростом потребности в указанных выше олефинах.

Тримеры пропилена (нонены - C_9H_{18}) и тетрамеры пропилена (додецены - $C_{12}H_{24}$) используют, в основном для производства присадок к маслам, неионогенных ПАВ, синтетических моющих средств и пластификаторов. Димеры пропилена и полимердистилляты применяют и как компоненты моторных топлив. В настоящее время наблюдается заметный рост потребности абсолютных количеств производства разветвленных высших олефинов, особенно тримеров и тетрамеров пропилена.

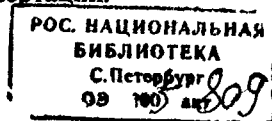
Вышеизложенные положения обуславливают актуальность темы диссертационного исследования, посвященного решению проблем производства высших разветвленных олефинов олигомеризацией низших олефинов на фосфорнокислотных катализаторах.

Цель и задачи исследования: Целью работы явилась разработка гибкой технологии регулирования и повышения эффективности процесса олигомеризации пропилена на фосфорнокислотном катализаторе.

В соответствии с поставленной целью в задачи исследований входило:

- разработка технологического способа увеличения выхода целевых фракций – тримеров и тетрамеров пропилена;

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н., профессору Диярову И.Н. за помощь в подготовке диссертации.



- исследование возможности повышения активности и увеличения продолжительности работы катализатора;
- исследование спектральных характеристик образцов фосфорнокислотных катализаторов с различной каталитической активностью с целью выявления причин снижения их активности и разработки экспресс-метода оценки их качества.

Научная новизна заключается в том, что в данной работе:

- впервые показаны закономерности процесса каталитической олигомеризации пропилена, проводимого совместно со смесью возвратных собственных изоолефиновых фракций C_6H_{12} , C_7H_{14} - C_8H_{16} и линейной α -олефиновой фракции C_6H_{12} ;
- показано, что использование гексена-1 линейной структуры в процессе олигомеризации пропилена, приводит к снижению температуры процесса в силу своей более высокой реакционной способности по сравнению с разветвленными изомерами гексена;
- исследованы структуры фосфорнокислотных катализаторов процесса олигомеризации с различной активностью методами рентгенодифрактометрии, ЭПР и ЯМР в твердом теле (MAS, CP-MAS, 500 МГц) на ядрах 1H , ^{27}Al , ^{29}Si и ^{31}P . Найдено, что катализатор содержит аморфную и кристаллическую фазы. В кристаллических фазах активного катализатора, по данным рентгенофазового анализа, преобладают структуры типа $Si_5P_6O_{25}$ (~ 32 %) и SiP_2O_7 (~ 37 %), в катализаторе с низкой активностью - $Si_5P_6O_{25}$ (~ 70 %);
- установлена качественная корреляция между долей кристаллической силикофосфатной фазы катализатора и его каталитической активностью. Предложен экспресс-метод оценки качества катализаторов по их спектрам ЯМР ^{31}P .

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- предложен и промышленно реализован технологический способ повышения выхода целевой фракции тетрамеров пропилена $C_{10}H_{20}$ - $C_{12}H_{24}$ за счет вовлечения в основной процесс каталитической олигомеризации пропилена собственной промежуточной фракции C_7H_{14} - C_8H_{16} совместно с возвратной фракцией димеров пропилена C_6H_{12} , что позволило увеличить степень превращения сырья в целевые продукты. Использование предложенной технологии в производстве завода Олигомеров «НКНХ» в течение пяти лет позволило снизить расходную норму пропилена с 1,20 т/т до 1,16 т/т и получить экономический эффект более 16 млн. рублей;
- разработано и внедрено в производство техническое решение по увеличению выхода целевой фракции тримеров пропилена C_9H_{18} за счет

использования α -олефиновой фракции C_6H_{12} производства α -олефинов, позволившее получить экономический эффект за первый год использования в производстве тримеров пропилена ОАО «НКНХ» более 1,5 млн. рублей.

Достоверность полученных данных подтверждается результатами и опытом работы промышленной установки и использованием комплекса современных физико-химических методов исследований.

Апробация работы. Сформулированные в диссертации положения были изложены соискателем и обсуждены на: III Республиканской конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-94», Нижнекамск, 1994 г.; IV Республиканской конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-96», Нижнекамск, 1996 г.; V Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99», Нижнекамск, 1999 г.; VI Республиканской конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002», Нижнекамск, 2002 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 научных статьи, издан 1 тезис доклада и получено 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, а также списка литературы из 118 наименований и изложена на 164 страницах машинописного текста, включающих 42 таблицы, 27 рисунков. Наименование и расположение глав обусловлены логикой и результатами исследования.

Работа выполнена в соответствии с планом важнейших научно-исследовательских работ Научно-технологического центра и завода Олигомеров ОАО «НКНХ», которые формировались в соответствии с политикой качества и перспективным планом развития ОАО «НКНХ» на 1995-2000, 2001-2005 года; Государственной программой развития науки и техники Республики Татарстан «Химия и химическая технология», постановление № 212 от 14.04.1994.

Объекты и методы исследования. Исследования проводились в лабораториях НТЦ и промышленной установке производства тримеров и тетрамеров пропилена завода Олигомеров ОАО «НКНХ».

Объектами исследования явились процесс и продукты олигомеризации пропилена, полученные в лабораторных и промышленных условиях. В качестве исходного сырья использовался пропилен полимеризационной чистоты, соответствующий требованиям ГОСТ 25043-87. Процессы изучались на фосфорнокислотных катализаторах фирмы «Sued-Chemie AG» (Германия) и синтезированных в лаборатории НТЦ ОАО «НКНХ».

В исследованиях использовались хроматографические, хромато-масс-спектрометрические, рентгенодифрактометрические методы и методы ЭПР, ЯМР в твердом теле (MAS, CP-MAS) на ядрах ^1H , ^{27}Al , ^{29}Si и ^{31}P . Определение каталитической активности и селективности гетерогенных катализаторов олигомеризации пропилена проводилось на лабораторной установке в реакторе проточного типа.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и основные задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературы, включающей в себя описание производства высших разветвленных олефинов олигомеризацией низших олефинов на кислотных катализаторах. Описаны основные закономерности реакций олигомеризации на кислотных катализаторах, а так же различные катализаторы процесса олигомеризации пропилена. Подробно рассмотрен фосфорнокислотный катализатор олигомеризации и технология производства тримеров, тетрамеров пропилена и полимербензина на фосфорнокислотных катализаторах, технология олигомеризации олефинов в жидкой фосфорной кислоте. По результатам анализа литературных данных определены направления и задачи научной работы.

Вторая глава посвящена установлению взаимосвязей между каталитической активностью и строением катализатора методами рентгенодифрактометрии, ЭПР и ЯМР в твердом теле (MAS, CP-MAS) на ядрах ^1H , ^{27}Al , ^{29}Si и ^{31}P . Определены структуры активного и малоактивного катализаторов. Согласно данным анализа методами рентгенодифрактометрии катализатор содержит аморфную и кристаллическую фазы. В кристаллических фазах активного катализатора преобладают структуры типа $\text{Si}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$ (~32 %) и SiP_2O_7 (~37 %), в малоактивном $\text{Si}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$ (~76 %)(Таблица 1). В обоих образцах катализаторов атомы алюминия имеют в основном (~70 %) структуры внещелочных полимерных частиц, а атомы кремния (~80 %) октаэдрическую координацию. Установлено, что при снижении активности катализаторов изменяются соотношения между долей аморфной и кристаллической фаз. Уменьшение активности связано с уменьшением слабосвязанных с поверхностью катализатора ортофосфорных соединений, разрушением структуры силикофосфатной фазы и уменьшением доли кристаллической фазы. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии образцы с низкой активностью состоят в основном из аморфной фазы, а в исходных активных образцах имеется значительная доля кристаллической фазы.

Исследования катализаторов методами ЯМР ^{31}P этих же образцов, записанные в режимах MAS и CPMAS, также указывают на существование аморфной и кристаллической фаз. На рис.1а,б приведены типичные ЯМР ^{31}P спектры образцов катализаторов с низкой и высокой активностью.

Таблица 1. - Фазовый состав основных компонентов катализатора С-84-3 по данным рентгенодифрактометрии

№ фазы	Фаза	№1 (активный) содержание, % масс.	№2 (малоактивный) содержание, % масс.	Симметрия решетки	Параметры решетки, Å
1	$\text{Si}_3\text{P}_6\text{O}_{25}$	32	76	Гексагональная (90:90:120)	$a=b=7,875$ $c=24,09$
2	$\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$	16	-	Гексагональная (90:90:120)	$a=b=7,875$ $c=24,09$
3	$\text{Si}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14	11	-	-
4	$\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)$	37	10	Тетрагональная (90:90:90)	$a=b=14,2$ $c=39,00$

Спектры ЯМР ^{31}P порошков активных образцов (на частоте 25МГц) имеют две характерные области поглощения с химическими сдвигами $\delta \sim "0"$ м.д. и $\delta \sim -60,0$ м.д. Сигналы в области "0" м.д., как было установлено нами в специально проведенных опытах, относятся к ортофосфорным фрагментам, связанных с силикофосфатной фазой. Сигналы в области $\delta \sim "0"$ м.д. имеет сравнительно узкую ширину линии. Вторая группа линий в области с $\delta \sim -60$ м.д. имеет значительно большую ширину и может быть отнесена к различным фосфатным фрагментам мостикового строения кристаллической фазы.

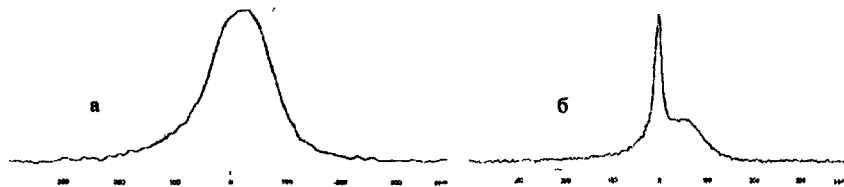


Рис. 1. — Спектры ЯМР ^{31}P (25 МГц) малоактивного (а) и активного (б) образцов катализаторов-синтезированных в лаборатории НТИЦ

Ширина линий ЯМР узкой компоненты в пробах значительно превышает ширину линии жидкой ортофосфорной кислоты, что свидетельствует о малой подвижности связанной кислоты из-за взаимодействия кислоты с поверхностью твердого носителя. В спектрах ЯМР ^{31}P образцов катализаторов с низкой активностью доля узкой компоненты значительно меньше, чем в активных.

С целью детального исследования различия в строении образцов с различной активностью были записаны спектры ЯМР в твердом теле на ядрах ^{31}P , ^{27}Al , ^{29}Si , ^1H с использованием методики вращения образца под магиче-

ским углом (MAS,CPMAS) при комнатной температуре на спектрометре ЯМР с рабочей частотой для ядер ^1H 500МГц. На рис. 2а, б представлены MAS спектры ЯМР на ядрах ^{31}P образцов катализаторов с низкой (б) и высокой активностью (а).

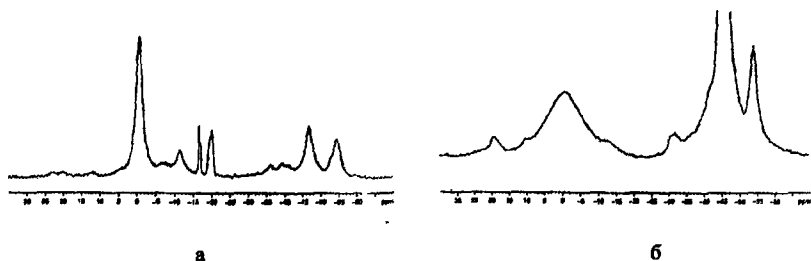


Рис 2. - MAS спектр ЯМР ^{31}P активного (а) и неактивного (б) катализатора 200МГц. T=22С

В MAS спектрах ЯМР образцов с высокой активностью проявляются характерные узкие линии кристаллической фазы ($\delta = -15 \pm 20$ м.д.), принадлежащие фосфорным фрагментам, связанным с кристаллической решеткой силикагеля. В образцах с низкой активностью они не проявляются.

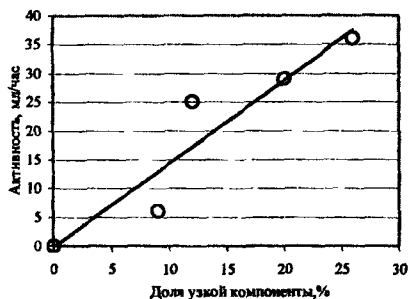


Рис 3 - Корреляция между активностью и долей узкой компонентой спектра ЯМР ^{31}P

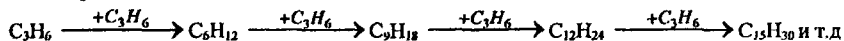
Согласно данным ЭПР, в активном и отработанном катализаторах регистрируются сигналы свободных радикалов. В отработанном катализаторе содержание свободных органических радикалов увеличивается ~ 10 раз и проявляются сигналы от ионов Fe^{3+} , что может быть объяснено коррозией материала реакторов.

Таким образом, на основании анализа экспериментальных результатов образцов с различной каталитической активностью методами рентгенодифрактометрии и ЯМР был сделан вывод о существовании качественной корреляции между долей кристаллической силикофосфатной фазы в образцах и их каталитической активностью (рис. 3). Предложен экспресс-метод оценки качества катализаторов по их спектрам ЯМР ^{31}P .

Третья глава посвящена разработке технологии увеличения выхода целевой фракции – тетрамеров пропилена.

Изучена возможность использования собственной промежуточной изоолефиновой фракции C_7H_{14} и C_8H_{16} в процессе олигомеризации пропилена. Показано увеличение выхода целевой фракции тетрамеров пропилена $C_{10}H_{20}$ – $C_{12}H_{24}$ за счёт более полного вовлечения пропилена в реакции присоединения.

Кислотная полимеризация олефинов представляет собой последовательный процесс, приводящий к образованию смеси продуктов различной степени полимеризации:



Состав продуктов регулируют степенью конверсии исходного олефина, причем при целевом получении, например, тетрамера пропилена образовавшиеся димер и тример возвращают на полимеризацию.

При олигомеризации олефинов протекают и некоторые побочные реакции, особенно при повышении температуры: образуются парафины, нафтенy, ароматические углеводороды, смолистые продукты конденсации. За счёт расщепления промежуточных ионов карбония и последующей соолигомеризации получают олефины с числом углеродных атомов, не кратных исходному олефину.

Одной из таких фракций, образующейся в процессе олигомеризации пропилена на фосфорнокислотном катализаторе является промежуточная фракция изоолефинов C_7H_{14} – C_8H_{16} .

В производстве тримеров пропилена завода Олигомеров ОАО «НКНХ», предусмотрено выделение данной фракции из олигомеризата ректификацией, которая в дальнейшем не используется в процессе олигомеризации (дистиллят колонны К-132) (рис. 4). На эксплуатируемом катализаторе наблюдается усиление ее образования, что приводит к потере сырья и снижению технико-экономических показателей процесса. Нами была изучена возможность применения фракции C_7H_{14} – C_8H_{16} в основном процессе олигомеризации пропилена и её влияния на выход целевых продуктов – тримеров и тетрамеров пропилена.

В виду концентрирования других побочных парафиновых углеводородов в возвратной димерной фракции (C_6H_{12}), которые загрязняют и осложняют состав олигомеризата, было принято решение сократить её использование в процессе рециркуляции и частично заменить фракцией C_7H_{14} – C_8H_{16} , где содержание парафиновых углеводородов значительно ниже. Проведенные лабораторные эксперименты и опытно-промышленные испытания (ОПИ) показали положительные результаты.

Влияние подачи фракции $C_7H_{14}-C_8H_{16}$ на состав продуктов олигомеризации изучали по составу кубовой жидкости колонны К-102, предназначенной для разделения непрореагировавшего пропилена от олигомеризата.

Данные таблицы 2 показывают, что добавление изоолефиновой фракции $C_7H_{14}-C_8H_{16}$ на смешение с редикловой димерной фракцией, направляемой на приготовление шихты в количестве 30-50 % в расчёте на данную фракцию, привело к снижению содержания в олигомеризате насыщенных углеводородов с 11,3 до 8,8 %, тримеров пропилена с 64,8 до 60,8 % и увеличению фракции $C_{10}H_{20}-C_{12}H_{24}$ с 18,0 до 20,6 %.

Таблица 2 – Углеводородный состав олигомеризата до и во время испытаний, % масс (кубовая жидкость колонны К-102)

Наименование компонента	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	Сумма C ₁₀ -C ₁₂	Парафиновые
До испытаний	0.4	0.3	1.2	10.3	1.7	2.7	64.8	1.6	1.5	14.9	0.1	0.1	0.4	18.0	11.3
Во время испытаний	0.3	0.4	1.9	10.2	2.1	2.6	60.8	2.9	1.8	15.9	0.2	0.2	0.7	20.6	8.8

Данная разработка внедрена в производство завода Олигомеров ОАО «НКНХ».

В таблице 3 приведены данные завода Олигомеров за 1998 год - до внедрения разработки и за 2000 год и I кв. 2001 года - после внедрения данного технического решения.

Таблица 3 – Промышленные результаты производства тримеров пропилена до и после использования фр. $C_7H_{14}-C_8H_{16}$

Показатели работы	До подачи	После подачи	
	1998 год	2000 год	2001 год, I кв.
1 Израсходовано пропилена, т	58026	55569	22076
2 Плановая расходная норма, т/т	1,20	1,20	1,19
3 Фактическая расходная норма, т/т	1,20	1,168	1,166
4. Выпуск продукции:			
- тримеры, т	37643	34893	13648
- от общего объема продукции, %	70.0	66.5	68.1
- тетрамеры, т	10712	12685	5290
- от общего объема продукции, %	20.0	24.2	26.4
- C_7-C_8 фракция, т	3800	2935	1099
- от общего объема продукции, %	7.0	5.6	5.5
- пентамеры пропилена, т	1792	1962	654
- от общего объема продукции, %	3.0	3.7	3.3
5 Соотношение C_9/C_{12}	3,5	2,7	2,6
6. Содержание парафиновых углеводородов в димерной фракции, % масс.	50-60	25-35	15-25

Таким образом, использование изоолефиновой фракции $C_7H_{14}-C_8H_{16}$ в смеси с димерной фракцией при олигомеризации пропилена на фосфорнокислотном катализаторе привело к следующим положительным результатам:

- изоолефиновые углеводороды C_7H_{14} и C_8H_{16} , реагируя с пропиленом, дополнительно образуют углеводороды $C_{10}H_{20}$ и $C_{11}H_{22}$, которые отгоняются с верха колонны К-162 вместе с тетрамерами $C_{12}H_{24}$ и входят в состав товарной тетрамерной фракции. Таким образом, возврат промежуточных углеводородов в процесс олигомеризации пропилена способствует более полному вовлечению пропилена в реакции присоединения, т.е. увеличивает его степень превращения и снижает расход пропилена на 1 тонну товарной продукции. Фактическая расходная норма пропилена в период использования разработки снизилась с 1,2 т/т до 1,16 т/т;
- снизилась доля промежуточной фракции C_7H_{14} и C_8H_{16} в общем объеме продукции за счёт вовлечения её в основной процесс олигомеризации;
- снизилась доля тримеров и увеличилась доля тетрамеров в общем объеме продукции производства, что дало возможность гибкого регулирования процесса при повышенном спросе рынка на тетрамеры пропилена.

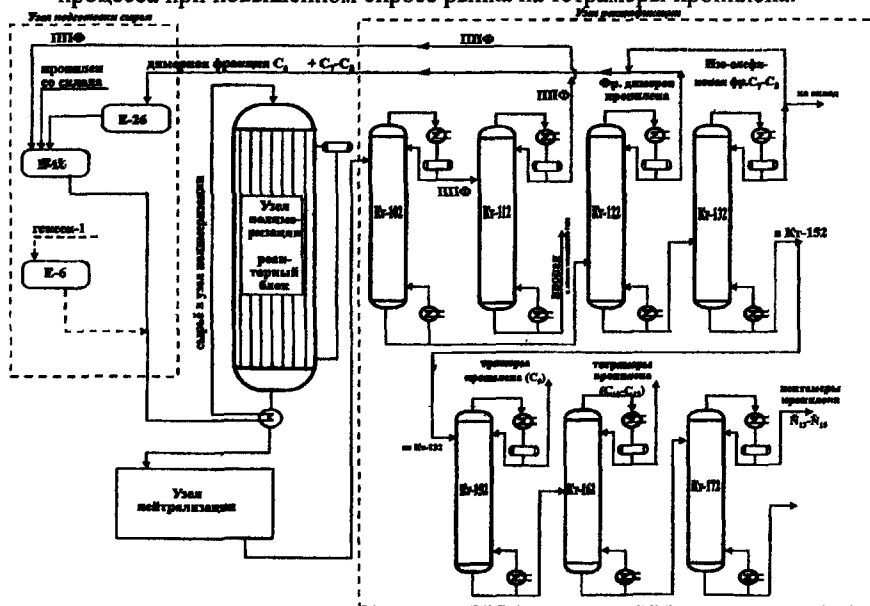


Рис 4. – Блок-схема технологического процесса олигомеризации пропилена

На данное техническое решение оформлено изобретение и получен патент РФ № 2161600 от 12.02.2000г «Способ получения тримеров и тетрамеров пропилена».

Четвертая глава посвящена разработке технологии увеличения выхода целевой фракции тримеров пропилена. Изучена возможность применения гексена-1 линейной структуры в процессе олигомеризации пропилена на фосфорнокислотном катализаторе. Показано, что гексен-1 линейной структуры быстрее вступает в реакцию присоединения с пропиленом, чем разветвленные изогексены. Использование гексена-1 в процессе олигомеризации пропилена приводит к повышению эффективности процесса.

В ОАО «НКНХ», тримеры и тетрамеры пропилена получают олигомеризацией пропилена на гетерогенном фосфорнокислотном катализаторе при температуре 150-190 °С и давлении 50 атм, с выделением из олигомеризата димеров пропилена и возвратом её на олигомеризацию. В связи с возросшим спросом на тримеры пропилена, с целью увеличения выхода тримеров пропилена, нами изучена возможность использования линейного α -гексена с производства α -олефинов в процессе олигомеризации пропилена путем его дополнительной подачи в количестве 10-70 % в расчёте на собственную возвратную фракцию димеров пропилена. В этот период гексен-1 не находил квалифицированного применения.

Эксперименты проведенные на лабораторной установке при температуре 150-180 °С, давлении 50 атм и объемной скорости подачи пропилена 3 ч⁻¹ показали, что гексен-1, как линейный α -олефин, на фосфорнокислотных катализаторах быстрее вступает в реакцию присоединения с пропиленом, чем разветвленные димеры пропилена. Результаты ОПИ, проведенные в производстве тримеров пропилена завода Олигомеров ОАО «НКНХ» подтвердили лабораторные данные. В таблице 4 представлен сопоставительный углеводородный состав исходного и полученного в период испытаний олигомеризата в зависимости от возрастающего количества гексена-1, добавляемого в процесс олигомеризации пропилена.

Таблица 4. - Состав олигомеризата из реактора Р-5/10

Компоненты	Содержание, % масс.					
C ₃ H ₈	12,14	9,69	10,96	4,85	4,61	5,28
C ₃ H ₆	28,60	25,06	24,18	20,34	12,21	16,39
C ₄ -C ₅	2,48	2,21	2,10	1,81	1,76	2,42
C ₆	4,52	9,81	8,02	15,83	11,92	12,63
C ₇ -C ₈	2,47	2,74	2,20	3,59	4,61	2,98
C ₉	37,70	39,57	40,69	41,93	49,02	49,96
C ₁₀	0,58	0,79	0,75	0,67	1,46	0,55
C ₁₂	11,50	9,97	11,10	11,16	13,36	12,79
C ₁₃ -C ₁₅	-	0,16	-	-	1,06	-
Парафиновые у/в	3,00	3,89	3,29	2,88	3,06	3,82
Расход гексена-1, кг/ч	458	542	667	667	917	875

На рис.5 показана зависимость содержания C₉H₁₈ и C₁₂H₂₄ в олигомеризате от расхода гексена-1, поступающего на полимеризацию. Видно, что с уве-

личением расхода гексена-1 содержание C_9H_{18} в олигомеризате растёт: если при расходе гексена-1 450 кг/час содержание C_9H_{18} составляет 37,7% масс., то при расходе 900 кг/час его содержание достигает до 49 % масс. На выход $C_{12}H_{24}$ гексен оказывает незначительное влияние. Содержание парафиновых углеводородов, которые являются нежелательными побочными продуктами, остается неизменным. Обычно, при постепенном повышении температуры в ходе процесса их содержание в олигомеризате пропилена возрастает.

Углеводородный состав шихты, подаваемой на олигомеризацию ниже-следующий (% масс.): $C_3H_8 - 7,84 \pm 13,55$; $C_3H_6 - 78,41 \pm 85,29$; $C_4H_8 - C_5H_{10} - 0,39 \pm 1,57$; $C_6H_{12} - 3,06 \pm 7,14$; $C_7H_{14} - C_8H_{16} - 0,22 \pm 0,72$; $C_9H_{18} - 0,21 \pm 0,66$. Содержание парафиновых углеводородов составляет 10,63-17,80 % масс.

Наиболее полную информацию по изменению выхода других промежуточных фракций после использования гексена-1 дает сопоставление среднего состава кубового продукта колонны К-122, предназначенного для выделения димерной фракции из олигомеризата, которое приведено на рис. 6. Первый столбец показывает содержание компонентов в продуктах ректификации до испытаний, второй столбец – во время испытаний. Как видно, применение гексена-1 привело к повышению целевой C_9H_{18} фракции и к снижению доли побочных фракций $C_7H_{14} - C_8H_{16}$, $C_{10}H_{20} - C_{11}H_{22}$, $C_{13}H_{26} - C_{15}H_{30}$.

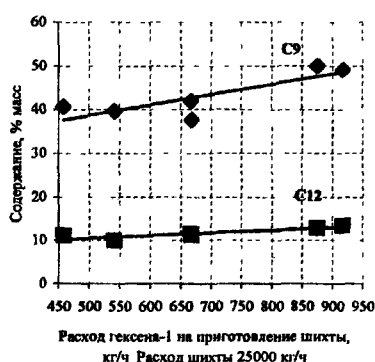


Рис. 5. - Влияние расхода гексена-1 на содержание C_9 и C_{12} в олигомеризате из реактора Р-5/10



Рис. 6. – Углеводородный состав олигомеризата куба колонны К-122 до и во время испытаний

Результаты анализа изомерного состава тримеров и тетрамеров пропилена приведены в таблице 5, из которых видно, что применение гексена-1 в испытанных количествах не приводит к существенным изменениям в их структуре.

На рис. 7 приведены данные по изменению расходной нормы по пропилену без учета расхода гексена-1 на полимеризацию. Видно, что использова-

Таблица 5. – Результаты ЯМР спектроскопии по изомерному составу продуктов олигомеризации

отбора	гексена на полимеризацию, кг/ч	Содержание связей, мол.			
		внутрен. неразветвленная -CH=CH-	внутрен. разветвленная -CH=C<	концевая двойная CH ₂ =CH-	Концевая винилденная CH ₂ =C<
Тримеры пропилена	-	16,2	67,1	7,1	9,6
	667	14,3	68,9	7,0	9,8
	458	17,7	66,2	6,8	9,3
	875	15,7	67,9	6,9	9,5
	542	16,1	68,1	6,7	9,1
	667	17,9	66,1	6,7	9,3
Тетрамеры пропилена	-	5,8	77,1	9,1	8,0
	667	6,2	76,3	9,5	8,0
	458	4,7	85,1	2,9	7,2
	875	5,6	76,4	9,6	8,3
	542	6,7	78,2	8,6	6,5
	667	6,0	76,6	9,9	7,6

ние гексена-1 в процессе олигомеризации пропилена на полимеризацию позволила снизить расходную норму по пропилену на 1 тонну товарной продукции. До испытаний расходная норма была на уровне 1,15 т/т, а во время испытаний снизилась до 1,08 т/т.

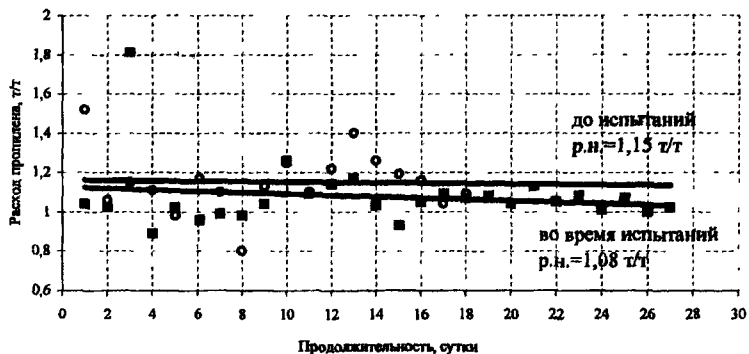


Рис 7 – Изменение расходной нормы пропилена до и во время ОПИ

Таким образом, применение гексена-1 в процессе олигомеризации пропилена привело к следующим положительным результатам:

- добавление гексена-1 на олигомеризацию совместно со смесью рецикловой фракции димеров пропилена в количестве 10-70 % масс. на димер-

ную фракцию дает возможность: увеличить выработку тримеров пропилена, уменьшить выход побочных продуктов и снизить расходную норму по пропилену на 1 тонну товарной продукции;

- при использовании гексена-1 в процессе олигомеризации пропилена сохраняются регламентируемые качественные показатели товарной продукции, изомерный состав и содержание парафиновых углеводородов остаются практически неизменными;
- использование гексена-1 линейной структуры в процессе олигомеризации пропилена, приводит к снижению температуры процесса в силу своей более высокой реакционной способности по сравнению с разветвленными изомерами гексена. Снижение температуры позволяет уменьшить образование побочных и смолистых продуктов, увеличить продолжительность работы катализатора, снизить его расходную норму и, как следствие, повысить эффективность процесса;
- при отсутствии сбыта добавление гексена-1 низкой чистоты на полимеризацию пропилена обеспечивает его квалифицированное использование;
- совместное использование гексена-1 в совокупности с возвратной димерной фракцией дает возможность гибкого регулирования процесса олигомеризации пропилена при повышенном спросе рынка на тримеры пропилена.

На разработку оформлено изобретение «Способ получения тримеров и тетрамеров пропилена» и получен патент РФ № 2136642.

Экономический эффект за первый год использования технического решения изобретения в производстве тримеров на заводе Олигомеров ОАО «НКНХ» составил более 1,5 млн. рублей.

В пятой главе приведены методики и условия проведения экспериментов по определению активности катализатора, методики исследований углеводородного и изомерного состава, содержания парафиновых углеводородов в составах исходных и конечных продуктов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

На основании проведенных в данной работе исследований:

1. Предложена и промышленно реализована гибкая технология регулирования процесса получения и повышения выхода целевых продуктов – тримеров и тетрамеров пропилена, путем вовлечения в процесс рециркуляции собственной побочной изоолефиновой фракции C_7H_{14} - C_8H_{16} и линейной α -олефиновой фракции C_6H_{12} .
2. Определены структуры фосфорнокислотных катализаторов процесса олигомеризации пропилена с различной активностью методами рентге-

нодифрактометрии, ЭПР и ЯМР в твердом теле (MAS, CP-MAS, 500 МГц) на ядрах ^1H , ^{27}Al , ^{29}Si и ^{31}P . Найдено, что катализатор содержит аморфную и кристаллическую фазы. В кристаллических фазах активного катализатора, по данным рентгенофазового анализа, преобладают структуры типа $\text{Si}_3\text{P}_6\text{O}_{25}$ (~ 32 %) и SiP_2O_7 (~ 37 %), в катализаторе с низкой активностью - $\text{Si}_3\text{P}_6\text{O}_{25}$ (~ 70 %). Установлено, что при снижении активности катализатора изменяются соотношения между долей аморфной и кристаллической фаз. Уменьшение слабосвязанных с поверхностью катализатора ортофосфорных соединений, разрушение структуры силикофосфатной и уменьшение доли кристаллической фазы связано с уменьшением активности катализатора.

3. Показано, что использование гексена-1 линейной структуры в процессе олигомеризации пропилена, приводит к снижению температуры процесса в силу своей более высокой реакционной способности по сравнению с разветвленными изомерами гексена. Снижение температуры позволяет уменьшить образование побочных и смолистых продуктов, увеличить продолжительность работы катализатора, снизить его расходную норму и, как следствие, повысить эффективность процесса.
4. Достигнуто снижение расходной нормы пропилена за счет более полного вовлечения его, а также побочных продуктов процесса в реакции присоединения и увеличения выхода целевых продуктов.
5. Использование гексена-1 в процессе олигомеризации пропилена позволило квалифицированной утилизации при отсутствии его сбыта.
6. Использование предложенных способов оптимизации технологии процесса олигомеризации пропилена позволило получить экономический эффект в размере более 17,5 млн. рублей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Зиятдинов, А.Ш. Оценка качества промышленного фосфорнокислого катализатора олигомеризации пропилена методом ЯМР ^{31}P [Текст]/ А.Ш. Зиятдинов, А.Ш. Мухтаров, И.Ф. Назмиева, Р.М. Загитов//В материалах V международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 99». Нижнекамск. 1999. Т.1 С.43-44.

2. Назмиева, И.Ф. Некоторые спектральные характеристики промышленного фосфорнокислотного катализатора олигомеризации пропилена [Текст]/И.Ф. Назмиева, А.Ш. Зиятдинов, А.Ш. Мухтаров, Р.М. Загитов //Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Сборник научных трудов № 6. Нижнекамск. 2004. С.59-69.

3. Назмиева, И.Ф. Оптимизация технологии процесса олигомеризации пропилена на фосфорнокислотном катализаторе [Текст]/И.Ф. Назмиева,

А.Ш. Зиятдинов, Х.Х. Гильманов, И.Н. Дияров // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. Вып. 9. С. 92-94.

4. Назмиева, И.Ф. Использование гексена-1 производства α -олефинов в процессе олигомеризации пропилена. [Текст] /И.Ф. Назмиева, А.Ш. Зиятдинов, Х.Х. Гильманов, О.В. Софронова, И.Н. Дияров. // Химия и химическая технология. 2005 Т. 48. Вып. 9. С. 94-96.

5. Патент № 2161600 РФ, МКП⁷ С 07 С 2/18 Способ получения тримеров и тетрамеров пропилена / Зиятдинов А.Ш., Назмиева И.Ф., Софронова О.В., Амирова Н.Т., Галимов Р.Х., Габделахатов Ф.Р., Сафронова Н.А.; № 2000101072/04; заявл. 12.10.2000. опубл. 10.01.2001. Бюл. № 1.

6. Патент РФ № 2 255 081 МПК⁷ С 07 С 2/18 Способ получения тримеров и тетрамеров пропилена / Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Мальцев Л.В., Гильмутдинов Н.Р., Зиятдинов А.Ш., Хисаев Р.Ш., Софронова О.В., Назмиева И.Ф., Галимов Р.Х. № 2004107975/04; заявл. 18.03.2004. опубл. 27.06.2005. Бюл. № 18.

Заказ № 354

Тираж 80 экз.

Офсетная типография КГТУ 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

№ 20206

РНБ Русский фонд

2006-4
18929