

К РАСЧЁТУ ПАРАМЕТРОВ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОТВОДА ТЕПЛА В ПРОЦЕССЕ НИТРОВАНИЯ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛА

А.Г. Карпов, М.С. Василишин, А.А. Кухленко, О.С. Иванов, Д.Б. Иванова, С.Е. Орлов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

В данной публикации приводится усовершенствованная технологическая схема процесса нитрования 2-этилгексанола в производстве цетаноповышающей присадки к дизельному топливу 2-этилгексилнитрата. Применительно к полупромышленной установке предложена конструкция теплообменника для отвода выделяющегося в результате реакции нитрования тепла. Выполнен расчёт коэффициента теплопередачи и определены основные конструктивные размеры теплообменника.

Ключевые слова: нитрование 2-этилгексанола, теплообмен, расчёт теплообменника.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений развития нефтепереработки в РФ на период до 2020 года является значительное увеличение производства дизельного топлива (ДТ), соответствующего экологическому классу ЕВРО [1]. Важнейшим показателем качества ДТ является цетановое число (ЦЧ), которое характеризует не только его эксплуатационные свойства, но и в значительной степени определяет дымность и состав газового выхода. Для двигателей нового поколения ЦЧ должно находиться на уровне 51-55 ед.

Доведение качественных показателей отечественных ДТ до требований европейского стандарта EN590:2009 может быть осуществлено как путём внедрения современных технологий гидрокрекинга и гидроочистки, так и за счёт использования различного рода присадок, в том числе цетаноповышающих. С экономической точки зрения применение присадок является менее затратным и позволяет решать задачи повышения качества ДТ в более короткие сроки.

Недостаток ЦЧ в топливе может быть ликвидирован введением в него 0,1% масс. промотора воспламенения, в качестве которого чаще всего используются нитраты спиртов: 2-этилгексилнитрат (2-ЭГН) и циклогексилнитрат (ЦГН). Промышленное производство обеих присадок освоено в ФКП "Бийский олеумный завод" и ФКП "Завод им. Я.М. Свердлова" г. Дзержинск. Постоянно растущий спрос на присадки способствует увеличению объёмов их выпуска и вызывает необходимость совершенствования технологии производства.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Типовой схемой получения 2-ЭГН предусматривается нитрование спирта

2-этилгексанола (2-ЭГ) серно-азотной смесью, имеющей состав (H_2SO_4 – 55-60% масс., HNO_3 – 20-30% масс. и H_2O – 10-25% масс.) с последующей промывкой целевого продукта сначала водой при температуре 65-75 °С, а затем 10-15%-ным раствором щёлочи до нейтральной реакции. В промышленных объёмах процесс осуществляется в периодическом режиме с использованием крупногабаритной емкостной аппаратуры с перемешивающими устройствами, отличается большой продолжительностью (до 1,5-2 часов) и необходимостью гарантированного отвода значительного количества тепла, выделяющегося в ходе химического превращения. Кроме того, низкая химическая стабильность реакционной массы и неудовлетворительные условия её перемешивания в аппарате-нитраторе создают дополнительные трудности в обеспечении технологической безопасности процесса.

Проведёнными исследованиями показано [2], что 2-ЭГН с высокой степенью чистоты (до 99%) и выходом до 77,9% может быть получен в непрерывно действующей установке с центробежным массообменным аппаратом. Нами [3] предложена аппаратурно-технологическая схема полупромышленной установки нитрования 2-ЭГ, представленная на рис. 1.

Согласно схеме реагенты из мерников 1 и 2 плунжерными насосами 3 и 4 подаются в рабочую камеру центробежного массообменного аппарата-нитратора 5. В нитраторе при интенсивном перемешивании осуществляется химическое взаимодействие реагентов, после чего реакционная масса под давлением выводится в теплообменник 6, стенки которого охлаждаются. Отработанный серно-азотная смесь и 2-ЭГН подвергаются разделению, после чего целевой продукт направляется на водную

промывку и нейтрализацию, а отработанная нитросмесь – на укрепление.

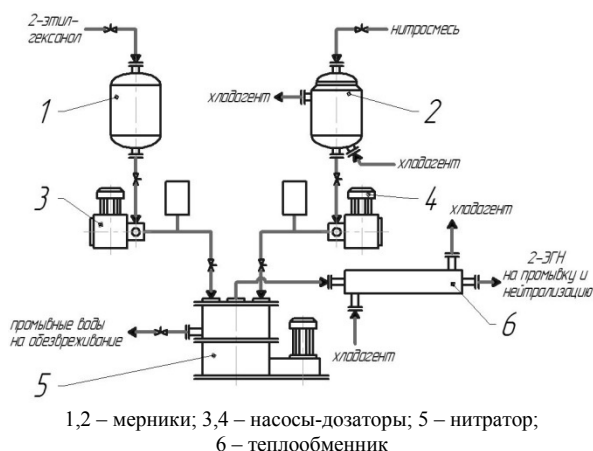


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема полупромышленной установки нитрования 2-ЭГ.

При проектировании полупромышленной установки возникает задача расчёта основного и вспомогательного оборудования, в частности теплообменника, обеспечивающего съём тепла, выделяющегося в ходе процесса. Основными требованиями, предъявляемыми к функциональным характеристикам такого оборудования является высокая напряженность теплопередающей поверхности, низкое гидравлическое сопротивление и компактность конструкции. В полной мере указанным требованиям соответствуют теплообменные аппараты типа "труба в трубе". Такой тип теплообменника используется в полупромышленной установке.

В качестве хладагента применяется 23,8%-ный водный раствор CaCl_2 . Ниже приведены его основные физико-химические и теплофизические характеристики [4]: $\rho_1=1200 \text{ кг/м}^3$; $\mu_1=7,17 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $C_1=2900 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$; $\lambda_1=0,473 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$.

Аналогичные характеристики 2-ЭГН составляют [5]: $\rho_2=963 \text{ кг/м}^3$; $\mu_2=1,73 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$; $C_2=2711 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$; $\lambda_2=0,18 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{K})$.

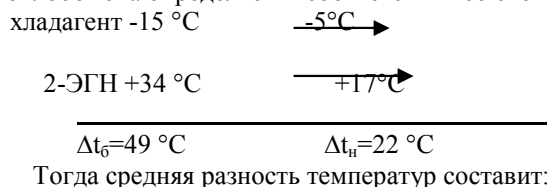
С учётом результатов работ, выполненных на лабораторной установке полагаем, что 2-ЭГН охлаждается в теплообменнике от $34 \text{ }^\circ\text{C}$ до $17 \text{ }^\circ\text{C}$. Движущийся противотоком по отношению к нему хладагент наоборот, нагревается от $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ до $-5 \text{ }^\circ\text{C}$. Считаем, что внутренний диаметр трубы теплообменника составляет $d=6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. (труба $10 \cdot 2 \text{ мм}$). В качестве наружной используется труба $25 \cdot 2,5 \text{ мм}$. Тогда эквивалентный диаметр для прохода хладагента составит $d_{\text{экв}}=1 \cdot 10^{-2} \text{ м}$.

Предварительными экспериментами установлено, что объёмный расход 2-ЭГН через теплообменник составляет $V_2=9,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$. Тогда массовый расход 2-ЭГН составит:

$$G_2 = V_2 \cdot \rho_2 \quad (1)$$

После подстановки численных значений в (1) имеем $G_2 = 0,09 \text{ кг/с}$ ($322,4 \text{ кг/ч}$).

Среднюю разность температур в процессе теплообмена определяем в соответствии со схемой:



Тогда средняя разность температур составит:

$$\Delta t_{\text{cp}} = (\Delta t_6 - \Delta t_n) / \ln(\Delta t_6 / \Delta t_n) \quad (2)$$

После подстановки численных значений в (2) получим $\Delta t_{\text{cp}}=34,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Средняя температура хладагента $t_{1\text{cp}}=-10 \text{ }^\circ\text{C}$. Средняя температура 2-ЭГН определяется по зависимости:

$$t_{2\text{cp}} = t_{1\text{cp}} + \Delta t_{\text{cp}} \quad (3)$$

После подстановки численных значений $t_{2\text{cp}} = 24,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Примем потери холода в размере 5% от общего количества тепла, выделяющегося в результате реакции нитрования:

$$Q = 1,05 G_2 C_2 (t_n - t_k), \quad (4)$$

где t_n, t_k – соответственно начальное и конечное значения температуры 2-ЭГН, $^\circ\text{C}$.

После подстановки численных значений в (4) имеем $Q=4336 \text{ Вт}$. Расход хладагента на отвод тепла реакции нитрования:

$$G_1 = Q / C(t_k^* - t_n^*), \quad (5)$$

где t_k^*, t_n^* – соответственно конечное и начальное значение температуры хладагента, $^\circ\text{C}$.

После подстановки численных значений в (5) имеем $G_1 = 0,15 \text{ кг/с}$ (540 кг/ч). Параметры, характеризующие течение 2-ЭГН и хладагента приведены в табл. 1.

Табл. 1. Параметры течения 2-ЭГН и хладагента в теплообменнике

Наименование параметра	$w_1, \text{ м/с}$	Re_1	$w_2, \text{ м/с}$	Re_2
Численное значение	1,57	2672	3,29	10988

Анализ данных табл. 1 позволяет утверждать, что процесс теплоотдачи от потока 2-ЭГН к стенке теплообменника может быть описан уравнением [6]:

$$Nu_2 = 0,021 \varepsilon_L Re_2^{0,8} Pr_2^{0,43} (Pr_2/Pr_{2\text{СТ}})^{0,25}, \quad (6)$$

где $Re_2 = w_2 d_{эКВ} \rho_2 / \mu_2$ – критерий Рейнольдса для 2-ЭГН; $Pr_2 = C_2 \mu_2 / \lambda_2$ – критерий Прандтля для 2-ЭГН; $(Pr_2 / Pr_{2СТ})^{0,25} = 1$. С учётом того, что $L/d > 50$, принимаем $\epsilon_L = 1$.

Процесс теплоотдачи от стенки к потоку хладагента можно описать уравнением [6]:

$$Nu_1 = 0,022 Re_1^{0,8} Pr_1 (\mu / \mu_{СТ})^{0,25}, \quad (7)$$

где $Re_1 = w_1 d_{эКВ} \rho_1 / \mu_1$ – критерий Рейнольдса для хладагента; $Pr_1 = C_1 \mu_1 / \lambda_1$ – критерий Прандтля для хладагента; $\mu_{-10^\circ C} = 59,25 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $\mu_{СТ} = 46,3 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Параметры, характеризующие теплообмен между 2-ЭГН и хладагентом приведены в табл. 2.

Табл. 2. Параметры теплообмена между 2-ЭГН и хладагентом.

Наименование параметра	Pr_2	Nu_2	$\alpha_2, \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$	Pr_1	Nu_1	$\alpha_1, \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$
Численное значение	26,1	146,0	4380,0	36,3	54,1	2558,0

С учётом данных табл. 1,2 коэффициент теплопередачи через стенку теплообменника составит:

$$K = 1 / (1 / \alpha_1 + \delta_{СТ} / \lambda_{СТ} + 1 / \alpha_2), \quad (8)$$

где $\delta_{СТ}$ – толщина стенки трубы, м; $\lambda_{СТ}$ – коэффициент теплопроводности материала стенки трубы, Вт/м*К. Для стали 12Х18Н10Т $\lambda_{СТ} = 17,5 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$.

После подстановки численных значений в (8) получим $K = 1333 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$. Тогда необходимая площадь поверхности теплообмена определится выражением:

$$F = Q / (K \cdot \Delta t_{cp}) \quad (9)$$

Необходимая площадь составит $F = 0,1 \text{ м}^2$, что может быть обеспечено применением трубы 10*2 (12Х18Н10Т) длиной $L=3,2 \text{ м}$.

Полученное (расчётное) значение коэффициента теплопередачи через стенку холодильника $K = 1333 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, находится в диапазоне ($K = 800-1700 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$), при котором обычно реализуется теплопередача в системе "жидкость-жидкость" [7].

Следует отметить, что гидравлическое сопротивление холодильника невысоко, что даёт его конструкции ряд технологических преимуществ (низкое гидравлическое сопротивление, легкость в обслуживании, простота конструкции и др.).

Гидравлическое сопротивление предложенной конструкции теплообменника может быть оценено по зависимости:

$$\Delta P_{ТО} = \lambda_{ТР} * (L/d) * (\rho * w^2/2), \quad (10)$$

где $\lambda_{ТР}$ – гидравлический коэффициент трения.

При $Re_2 > 2300$ для гидравлически гладких труб $\lambda_{ТР}$ можно рассчитать по зависимости [8]

$$\lambda_{ТР} = 0,316 / Re_2^{0,25} \quad (11)$$

В рассматриваемом случае $\lambda_{ТР} = 0,031$ и при расчёте по (10) получаем $\Delta P_{ТО} = 81 \text{ кПа}$. В качестве альтернативного решения можно рассмотреть конструкцию теплообменника, в котором рабочий канал выполнен в виде змеевика, диаметр витка которого $D = 48 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Указанное значение D гарантирует отсутствие деформации канала при изготовлении змеевика. Гидравлическое сопротивление змеевика (равной длины) может быть оценено по зависимости [7]:

$$\Delta P_{ЗМ} = \Delta P_{ТО} * \psi, \quad (12)$$

где ψ – поправочный коэффициент. Согласно [7]:

$$\psi = 1 + 3,54 * d/D \quad (13)$$

После подстановки соответствующих размеров змеевика $\psi = 1,44$.

В соответствии с (12) оценочное значение $\Delta P_{ЗМ} = 117 \text{ кПа}$, что существенно превышает гидравлическое сопротивление предлагаемой конструкции теплообменника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом для полупромышленной установки нитрования 2-ЭГ предложена конструкция теплообменника, обеспечивающая съём выделяющегося в результате реакции тепла. Произведён технологический расчёт устройства и определены его основные геометрические размеры.

Работа выполнена с использованием оборудования Бийского центра коллективного пользования СО РАН (г. Бийск, ИПХЭТ СО РАН).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Галиев, Р.Г. О задачах российской нефтепереработки / Р.Г. Галиев, В.А. Хавкин, А.М. Данилов // Мир нефтепродуктов. – 2009. – №2. – с. 3-7.
2. Получение 2-этилгексилнитрата в установке с центробежным массообменным аппаратом / М.С. Василишин и др. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2019. – №12. – с. 3-6.
3. Применение малогабаритной аппаратуры плёночного типа в производстве присадки к дизельному топливу / В.М. Загородников и др. // Ползуновский вестник. – 2019. – №4. – с. 81-84.
4. Ульянов, В.М. Физико-химические характеристики веществ. Справочник проектировщика химического оборудования / В.М. Ульянов – Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2009. – 309с.
5. Митусова, Т.Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним / Т.Н. Митусова, Е.В. Полина, М.В. Калинина – М.: Изд-во "Техника", 2002. – 64с.
6. Гельперин, Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / И.И. Гельперин – М.: Химия, 1981. – 812с.
7. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – 10-е изд. перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.

8. Альтшуль, А.Д. Гидравлика и аэродинамика: Учеб. для вузов / А.Д. Альтшуль, Л.С. Животовский, Л.П. Иванов. – М.: Стройиздат, 1987. – 414 с.

Карпов Анатолий Геннадьевич – научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, тел.: (3854) 30–59–40, e-mail: ipcet@mail.ru.

Василишин Михаил Степанович – заведующий лабораторией «Процессов и аппаратов химических технологий», доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, тел.: (3854) 30–18–37, e-mail: ipcet@mail.ru.

Кухленко Алексей Анатольевич – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, тел.: (3854) 30–59–40, e-mail: ipcet@mail.ru.

Иванов Олег Сергеевич – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-

энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, тел.: (3854) 30–59–40, e-mail: ipcet@mail.ru.

Иванова Дарья Борисовна – научный сотрудник, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, тел.: (3854) 30–18–69, e-mail: ipcet@mail.ru.

Орлов Сергей Евгеньевич – научный сотрудник, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), г. Бийск, тел.: (3854) 30–18–69, e-mail: ipcet@mail.ru.

TO CALCULATION OF THE DEVICE PARAMETERS FOR HEAT REMOVAL IN THE COURSE OF 2-ETHILGEKSANOL NITRATING

A. G. Karpov, M. S. Vasilishin, A. A. Kuhlenko, O. S. Ivanov, D. B. Ivanova, S. E. Orlov
Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

Abstract – In the given publication the advanced technological circuit design of 2-ethylgeksanol nitrating process in manufacture of cetan increase additive to diesel fuel – 2-ethylgeksilnitrate is resulted. With reference to the semi plant the design of the heat exchanger for tap of heat depositing as a result of nitrating reaction is offered. Calculation of a heat transfer factor is executed and the basic constructive sizes of the heat exchanger are defined.

Index terms: nitrating of 2-ethylgeksanol, heat transfer, calculation of heat exchanger.

REFERENCES

1. Galiev R.G., Havkin V.A., Danilov A.M., "About problems of the Russian oil refining," World of petroleum derivatives, no. 2, pp. 3–7, 2009.
2. Vasilishin M.S., Kuhlenko A.A., Orlov S.E., etc., "Reception of 2-ethylgeksilnitrate in setup with the centrifugal mass-transfer apparatus," Chemical and petroleum engineering, no. 12, pp. 3–6, 2019.
3. Zagorodnikov V.M., Vasilishin M.S., Lajlov S.V., etc., "Application of small-size equipment of film type in manufacture of additive to diesel fuel," Polzunov's bulletin, no. 4, pp. 81–84, 2019.
4. Ul'yanov, V.M. Physical and chemical characteristics of substances. The directory of the chemical equipment designer, Nizhniy Novgorod: Alekseev's State Tech. University in Nizhniy Novgorod, 2009.
5. Mitusova, T.N., E.V. Polina, and M.V. Kalinina, Modern diesel fuels and additives to them, Moscow: Publishing house "Technique", 2002.
6. Gel'perin, N.I., Basic processes and apparatuses of chemical engineering, Moscow: Chemistry, 1981.
7. Pavlov, K.F., Romankov, P.G., and A.A. Noskov, Instances and problems at the rate of processes and apparatuses of chemical engineering, Leningrad: Chemistry, 1987.
8. Al'tshul', A.D., Zhivotovsky, L.S., and L.P. Ivanov, Hydraulics and aerodynamics: textbook for high schools, Moscow: Stroyizdat, 1987.

Karpov Anatoliy Gennadievich – research scientist, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), (3854) 30–59–40, e-mail: ipcet@mail.ru.

Vasilishin Mikhail Stepanovich – head of «Processes and apparatuses of chemical engineering» laboratory, Doctor of sciences in chemical engineering, Associate Professor, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), (3854) 30–18–37, e-mail: ipcet@mail.ru.

Kuhlenko Alexey Anatolievich – senior research scientist, PhD in chemical engineering, Associate Professor, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), (3854) 30–59–40, e-mail: ipcet@mail.ru.

Ivanov Oleg Sergeevich – senior research scientist, PhD in chemical engineering, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), (3854) 30–59–40, e-mail: ipcet@mail.ru.

Ivanova Dar'ya Borisovna – research scientist, PhD in chemical engineering, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), (3854) 30–18–69, e-mail: ipcet@mail.ru.

Orlov Sergey Evgen'evich – research scientist, PhD in chemical engineering, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), (3854) 30–18–69, e-mail: ipcet@mail.ru.