

АННОТАЦИЯ

Тема работы – разработка технологии переработки смеси бутиленов в высокооктановую добавку для бензина.

Актуальность работы – обусловлена тем, что существующие антидетонационные присадки наносят существенный вред окружающей среде.

Цель работы – снижение антропогенной нагрузки от эксплуатации автотранспорта.

Для решения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ существующих антидетонационных присадок.
2. Предложить метод снижения антропогенной нагрузки от антидетонационных присадок на окружающую среду путем их замены на более экологически чистые.
3. Предложить технологическое решение по производству высокооктановой добавки.

В первом разделе проведен анализ технологий получения высокооктановых добавок для бензина, проведен анализ преимуществ предлагаемой технологии. Во втором разделе описана технологическая установка получения МТБЭ, рассчитан материальный и энергетический баланс процесса получения МТБЭ, в заключении сделаны выводы о проделанной работе.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 2 разделов, заключения, списка использованных источников. Общий объем работы страниц машинописного текста 42, в том числе таблиц – 11, рисунков – 11.

ABSTRACT

The title of the diploma paper is «Development of technology for processing a mixture of butylenes into a high-octane gasoline additive».

The relevance of the work – is due to the fact that the combustion products of existing anti-knock additives cause significant harm to the environment.

The aim of the work is to reduce of anthropogenic load from operation of vehicles.

To solve the goal it is necessary to solve the following tasks:

1. To carry out the analysis of the existing anti-detonation additives.
2. To offer a method of decrease in anthropogenic load from anti-detonation additives of the environment by their replacement by more environmentally friendly.
3. To propose a technological solution on production of high-octane additive.

In the first section the analysis of technologies of receiving high-octane additives for gasoline is carried out, the analysis of advantages of the offered technology is carried out. In the second section the process unit of receiving MTBE is described, the material and power balance of process of receiving MTBE is calculated, in the final part conclusions are drawn on the done work.

The work consists of introduction, 2 sections, conclusion, list of an references. The total amount of work is 42 pages of typewritten text, including tables - 11, figures - 11.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 Теоретический анализ в области производства и использования антидетонационных присадок	8
1.1 Основные источники загрязнения атмосферы.....	8
1.2 Зависимость октанового числа топлива от степени сжатия топливно – воздушной смеси	9
1.3 Виды антидетонационных присадок.....	11
1.4 Преимущества ЭТБЭ	13
1.5 Патентный поиск.....	15
1.6 Сравнение технологических параметров процесса получения МТБЭ по разным технологиям	17
1.6.1 Технология компании «Chemische Werke Huels».....	17
1.6.2 Технология компании «Erdolchemie»	19
1.6.3 Технология компании «IFP»	20
Выводы по разделу 1:	21
2 Технологический раздел.....	23
2.1 Синтез МТБЭ на ООО «Сибур Тольятти»	23
2.2 Схема синтеза МТБЭ	24
2.3 Физико – химические свойства МТБЭ	27
2.4 Выбор катализатора	27
2.5 Утилизация катализатора	28
2.6 Расчет материального баланса.....	31
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	41

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей ВКР применяют следующие сокращения и обозначения:

МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир

ЭТБЭ – этил-трет-бутиловый эфир

ДВС – двигатель внутреннего сгорания

РФ – Российская Федерация

США – Соединенные Штаты Америки

ЕС – Евро Союз

КПД – коэффициент полезного действия

УВ – углеводородная фракция

ВВЕДЕНИЕ

Россия является одной из крупнейших стран по производству товарного бензина, который используется в качестве топлива при эксплуатации автотранспорта.

Среди экологических проблем одной из основных является проблема эксплуатации автомобилей, а в частности качество автомобильного топлива. Правительства всех стран борются с этой проблемой на законодательном уровне, в связи с этим появилось понятие «экологически чистого топлива». Например, в большинстве стран мира (включая Россию) был введен запрет на высокотоксичную антидетонационную присадку к бензинам тетраэтил свинец, так как эта присадка чрезвычайно токсична на стадии производства и, в дальнейшем, в продуктах сгорания ДВС. Детонационная стойкость бензинов, измеряющаяся октановым числом очень важна.

Октановое число это показатель, характеризующий способность топлива противостоять самовоспламенению (детонации) при сжатии в двигателе внутреннего сгорания.

При сжатии рабочей смеси (воздух – топливо) температура и давление её повышается, что приводит к окислению углеводородов. Интенсификация данного процесса происходит посредством искры тока, которую производит свеча зажигания, что приводит к воспламенению смеси. При недостаточной стойкости углеводородов к окислению, происходит образование пероксидных соединений, что, при высокой их концентрации, приводит к тепловому взрыву, который в свою очередь вызывает детонацию рабочей смеси.

Детонация вызывает нестабильную работу ДВС, перегрев, повышенную дымность выхлопных газов, снижение мощности, а так же возможны разрушения деталей (поршней, цилиндров, клапанов, шатунов, маслосъемных и компрессионных колец, головок блоков цилиндров).

На данный момент в Российской Федерации основной добавкой, повышающей октановое число бензина, является метил – трет – бутиловый эфир. Но МТБЭ имеет существенные экологические проблемы: утечки из подземных резервуаров для хранения и дальнейшей миграции присадки в водозаборные скважины; при неправильных дозировках повышенная концентрация в выхлопных газах оксидов азота и альдегидов. Поэтому США, Япония, ЕС и другие страны запретили использование данной присадки.

В связи с вышесказанным тема данной работы на сегодняшний день является актуальной.

Цель исследования – снижение антропогенной нагрузки от эксплуатации автотранспорта.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести анализ существующих антидетонационных присадок.
2. Предложить методы снижения антропогенной нагрузки от антидетонационных присадок на окружающую среду путем их замены на более экологически чистые.
3. Предложить технологические решения, направленные на повышение безопасности эксплуатации автотранспорта.

1 Теоретический анализ в области производства и использования антидетонационных присадок

1.1 Основные источники загрязнения атмосферы

Загрязнение атмосферы – это привнесение в атмосферу или образование в ней физико-химических агентов и веществ, обусловленное как природными, так и антропогенными факторами. Будучи полезными в одном месте, они вызывают нежелательные последствия в другом, где и могут нанести ущерб окружающей среде или здоровью человека.

Основными источниками загрязнения атмосферы естественного происхождения являются вулканы, лесные пожары, пыльные бури, выветривание и другое. Например, в результате извержения вулканов пепел распространяется на большую часть поверхности планеты. В связи с этим уменьшается приток солнечной радиации на 10-20 %, что вызывало в северном полушарии понижение среднегодовой температуры воздуха на 0,5 °С.

Основным источниками антропогенного загрязнения являются промышленные предприятия, транспорт, теплоэнергетика, сельское хозяйство.

По агрегатному состоянию все загрязняющие вещества подразделяются на твердые, жидкие и газообразные. Основной приток загрязняющих веществ приходится на газообразные выбросы, около 90 % от общей массы. Значительный вклад в загрязнение атмосферного воздуха вносит автотранспорт. Так, в воздушную среду города Москвы ежегодно поступает 1290 тысяч тонн загрязняющих веществ, из них более 70 % приходится на автотранспорт.

Наиболее значимые факторы отрицательного влияния автомобильного транспорта на человека и окружающую среду следующие:

1. загрязнение воздуха;
2. загрязнение окружающей среды;

3. шум, вибрация;
4. выделение тепла.

Угарный газ и окислы азота, выделяемые с выхлопными газами автомобилей, являются одной из основных причин головных болей, усталости, немотивированного раздражения, низкой трудоспособности людей.

Около 70 % окислов азота выбрасываемых в атмосферу приходится на автотранспорт, а так же автомобили выделяют в почву и воздух тяжелые металлы, углеводороды и другие вредные примеси.

Оксиды азота являются самыми токсичными веществами в отработанных газах ДВС. Оказывают негативное влияние на легкие и слизистую оболочку глаз и носа. Образуются за счет взаимодействия молекулярного азота с кислородом воздуха при высоких температурах. Объем выброса зависит от температуры среды. Следовательно при высоких нагрузках на двигатель температура в камере сгорания повышается, что приводит к увеличению выбросов оксидов азота.

1.2 Зависимость октанового числа топлива от степени сжатия топливно – воздушной смеси

Человечество шагнуло вперед при изобретении двигателя внутреннего сгорания, так как данный механизм получил широкое применение во многих сферах деятельности человека, но самое большое распространение данные двигатели получили в автотранспорте.

Двигатель внутреннего сгорания преобразует энергию сгорания горючей смеси, состоящей из легковоспламеняющихся веществ и воздуха, в полезную работу, которая приводит в движение коленчатый вал.

Но для того что бы данный процесс осуществился, сначала требуется обеспечить поступление топливно-воздушной смеси в цилиндры, после этого сжать её для легкого воспламенения, а затем вывести продукты горения. Данные действия имеют название тактов. Всего их 4. Такты двигателя

внутреннего сгорания представлены на рисунках 1,2,3,4.



Рисунок 1 – Такт впуска топливно-воздушной смеси



Рисунок 2 – Такт сжатия



Рисунок 3 – Такт рабочего хода

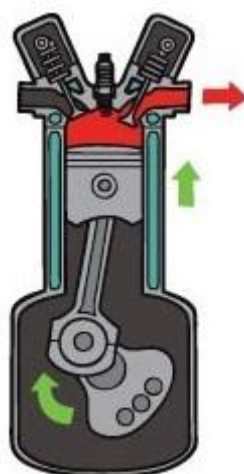


Рисунок 4 – Такт выпуска

Из этого следует, что полезное действие имеет только такт рабочего хода, остальные три такта подготовительные.

Для повышения коэффициента полезного действия требуется повышение степени сжатия топливно-воздушной смеси, что приводит к необходимости повышения антидетонационных свойств бензина. Зависимость октанового числа топлива от степени сжатия представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость октанового числа топлива от степени сжатия

Октановое число	Степень сжатия
92	До 10,5
95	10,5-12
98	12-14
102	14-16

1.3 Виды антидетонационных присадок

Существуют антидетонационные присадки, которые повышают октановое число топлива, обеспечивая более полное его сгорание и меньшую токсичность выхлопных газов.

Основные виды антидетонационных присадок сведены в таблице 2:

Таблица 2 – Виды антидетонационных присадок

Вид антидетонационной присадки	Преимущества	Недостатки
Метил – третбутиловый эфир	Более полное сгорание рабочей смеси, высокое октановое число (около 108), снижение выбросов углеводородов	Повышение выбросов NO _x , интенсивное разрушение резинотехнических изделий ДВС
Этил – третбутиловый эфир	Высокая теплотворная способность, не образует пероксидных соединений, низкое содержание кислорода, высокое октановое число (около 112)	Высокая стоимость (около 40% выше чем метил – третбутиловый эфир)
Тетраэтилсвинец	Снижение дымности, увеличение мощности, снижение детонации	Токсичные продукты сгорания
Марганец	Повышение октанового числа топлива на 3 – 6 единиц	При регулярном использовании выводит из строя свечи зажигания и каталитический нейтрализатор, высокая токсичность выхлопных газов
Этанол	Повышение октанового числа до 8 единиц, повышение мощности и КПД ДВС, более полное сгорание рабочей смеси	При регулярном использовании разрушает резинотехнические изделия
Нафталин	Повышение октанового числа бензина на 3-4 единицы	Повышение токсичности выхлопных газов, загрязнение системы подачи топлива
Монометиланилин	Снижение детонационного эффекта	Повышение токсичности выхлопных газов, загрязнение клапанов

В настоящее время основной присадкой, используемой в РФ является метил – трет – бутиловый эфир.

МТБЭ широко применяется в производстве товарного высокооктанового бензина, в качестве кислородсодержащей высокооктановой добавки, способствующей более полному сгоранию рабочей смеси в двигателе внутреннего сгорания и снижению коррозии металлов топливной системы. В таблице 3 приводятся результаты производства МТБЭ в России.

Таблица 3 – Производство МТБЭ в России

Название завода	Производство МТБЭ, тыс.т.год
ОАО «Славнефть-ЯНОС»	50,8
АО «Газпромнефть-МНПЗ»	191,9
ОАО «ЭKTOC-Волга»	141,1
Ф-Л «Башнефть-УНПЗ»	5,3
ОАО «Стерлитамакский НХЗ»	24,3
ПАО «Нижекамскнефтехим»	122,5
ОАО «ТАИФ-НК»	4,4
АО «Сибур-Химпром»	47,2
АО «Уралоргсинтез»	186,7
ООО «Сибур Тольятти»	70,0
ООО «Сибур Тобольск»	157,0
АО «Ангарская НХК»	38,5

1.4 Преимущества ЭТБЭ

Единой схемы процесса получения МТБЭ не существует.

При выборе метода и схемы получения МТБЭ влияют различные факторы:

1. Качество сырья.
2. Конверсия изобутилена.

3. Селективность изобутилена в МТБЭ.
4. Удобство эксплуатации.
5. Качество готовой продукции.
6. Вспомогательные материалы и побочные продукты.
7. Расход энергии.
8. Автоматизация процессов.

Основным критерием при выборе метода и схемы получения МТБЭ является технико-экономические расчеты.

Существующая технологическая схема синтеза МТБЭ на ООО «Сибур Тольятти» из метанола и изобутилена значительно снижает металлоемкость и энергозатраты процесса при высоком качестве продукта. При использовании различных катализаторов можно достичь более высокой селективности и выходы МТБЭ.

Преимущества смеси бензина с МТБЭ: снижение расхода топлива; снижение износа двигателя; снижение образования нагара и лаковых отложений; повышение антидетонационных свойств бензина (включая его легкокипящие компоненты); снижение расхода нефти.

Но МТБЭ в качестве добавки к бензинам имеет существенный минус – утечки из подземных резервуаров для хранения и дальнейшей миграции присадки в водозаборные скважины, что приводит к росту онкологических заболеваний населения; при неправильных дозировках повышенная концентрация в выхлопных газах оксидов азота и альдегидов. По этой причине США, ЕС, Япония и другие страны отказались от применения МТБЭ.

Более экологически чистой добавкой к бензинам является этил – трет – бутиловый эфир (ЭТБЭ), так как данная присадка практически не растворима в воде и содержит меньшее количество кислорода. Исходя из требования содержания кислорода в бензине не более 2,7 % предельное содержание ЭТБЭ может быть не более 17,22 %, для МТБЭ данный показатель составляет 14,84 % [12].

ЭТБЭ можно производить на технологических установках синтеза МТБЭ, так как в качестве сырьевого вещества используется метанол, который можно заменить на этанол ввиду того, что их свойства в целевой реакции практически не отличаются. Сравнение характеристик метанола и этанола сведены в таблицу 4 [12].

Таблица 4 – Характеристики метанола и этанола

Характеристика	МТБЭ	Метанол	ЭТБЭ	Этанол
Плотность, кг/м ³	746	810	750	794
Температура кипения, °С	55,3	64,7	72,8	78,3
Теплоемкость, Дж/кг·К	-	2619	-	2600
ИОЧ	118	116	118	120
МОЧ	101	98	101	99
Растворимость в воде, % мас. (при 20 °С)	4,5	100	0,1	100

В отличие от МТБЭ, широко применяемого в России, преимуществом ЭТБЭ так же является то, что его изготавливают из этилового спирта, который можно получать из возобновляемого растительного сырья. Так же этил – трет – бутиловый эфир обладает меньшей летучестью, что приводит к меньшему загрязнению атмосферы в зонах производства и хранения присадки, а так же на автозаправочных станциях.

1.5 Патентный поиск

С целью обоснования предлагаемых решений был проведен расширенный поиск. Патентный поиск способов производства высокооктановых добавок для бензина сведен в таблице 5.

Таблица 5 – Патенты на производство высокооктановых добавок для бензина

Название патента	Основные характеристики	Недостатки
Патент US 5157162 A. One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-butanol using fluorosulfonic acid-modified clay catalysts [1]	Одностадийный синтез МТБЭ с использованием трет-бутанола и метанола в присутствии катализатора, содержащего фторсульфоновые кислоты, модифицированные глиной монтмориллонит, в интервале температур от 20 °С до 250 °С	Низкая конверсия (95 %) и малая селективность целевой реакции (96 %)
Патент US 5220078 A. One step synthesis of methyl t-butyl ether from tbutanol using fluorophosphoric acid-modified zeolite catalysts [2]	Получение МТБЭ реакцией трет-бутанола и метанола в присутствии катализатора, состоящего из фторофосфорной кислоты, модифицированной цеолитом Y-типа, интервал температур от 20 °С до примерно 250 °С	Низкая конверсия (96 %) и малая селективность целевой реакции (96 %)
Патент US 5300697 A. One step synthesis of methyl t-butyl ether from tbutanol using hydrogen fluoride-modified zeolite catalysts [3]	Способ получения МТБЭ с использованием трет-бутанола и метанола в присутствии катализатора, состоящего из фторида водорода, модифицированного цеолитом Y-типа при	Низкая конверсия (94 %) и малая селективность целевой реакции (95 %)

Продолжение таблицы 5

Название патента	Основные характеристики	Недостатки
	температуре около 20 °С до примерно 250 °С	
Патент US 6500992 B1. Synthesis of methyl tertiary butyl ether from methanol and isobutene using aluminum-fluoride-modified zeolite catalysts [4]	Использование в качестве катализатора синтеза МТБЭ реакцией метанола с изобутиленом цеолит типа MFI модифицированный фтористым алюминием	Для достижения высокой конверсии изобутилена требуются высокие температуры реакции (около 100 °С)

Все проанализированные патенты имеют существенные недостатки, что делает нецелесообразным их использование при разработке технологии.

1.6 Сравнение технологических параметров процесса получения МТБЭ по разным технологиям

1.6.1 Технология компании «Chemische Werke Huels»

«Синтез мител-трет-бутилового эфира происходит в присутствии кислотных ионообменных смол в жидкой фазе.

Отличие этой технологии от других в том, что у этого процесса гибкость в отношении сырья, качества продуктов и конверсия. При оптимальных условиях все компоненты С-4 фракции (кроме изобутена) инертны. В данной технологии, представленной на рисунке 5, также образуются и побочные продукты диизобутен и третбутиловый спирт» [5].

«Углеводородная фракция I смешивается с метанолом II и подается в трубчатый подогреватель 1, который нагревается теплом водяного пара III, далее смесь поступает в реактор 2. Реактор 2 состоит из секций, отличающихся температурой. В первой секции происходит реакция основной части изобутена, она представляет собой трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора. В этой части реактора реагенты движутся сверху вниз» [5]. «Реактор 2 оснащен системой охлаждения 3, охлаждение происходит за

счет подачи воды IV, которая отводит тепло и обеспечивает однородную температуру. А завершается реакция в другой части реактора 2, которая представляет собой шахтную печь, процесс проходит при низкой температуре» [5]. «Кубовый продукт реактора это смесь УВ с высоким содержанием метил-трет-бутилового эфира для смешивания с бензином А. Дальнейшая технология может проходить по трем вариантам: без использования дистилляционной колонны 4,5; с использованием одной колонны; с использованием двух колонн. Дистилляция необходима для отделения непрореагировавшей углеводородной фракции II. Смесь поступает в колонну выделения отработанной УВ фракции 4, в которой происходит конденсация МТБЭ внизу колонны после реакции с низкой конверсией изобутена Б. Внизу колонны находится водоподогреватель 1, через верх колонны уходит углеводородная фракция II, проходит через холодильник 6 и поступает в емкость 7, затем на смешивание. В колонне 5 происходит регенерация метанола» [5].

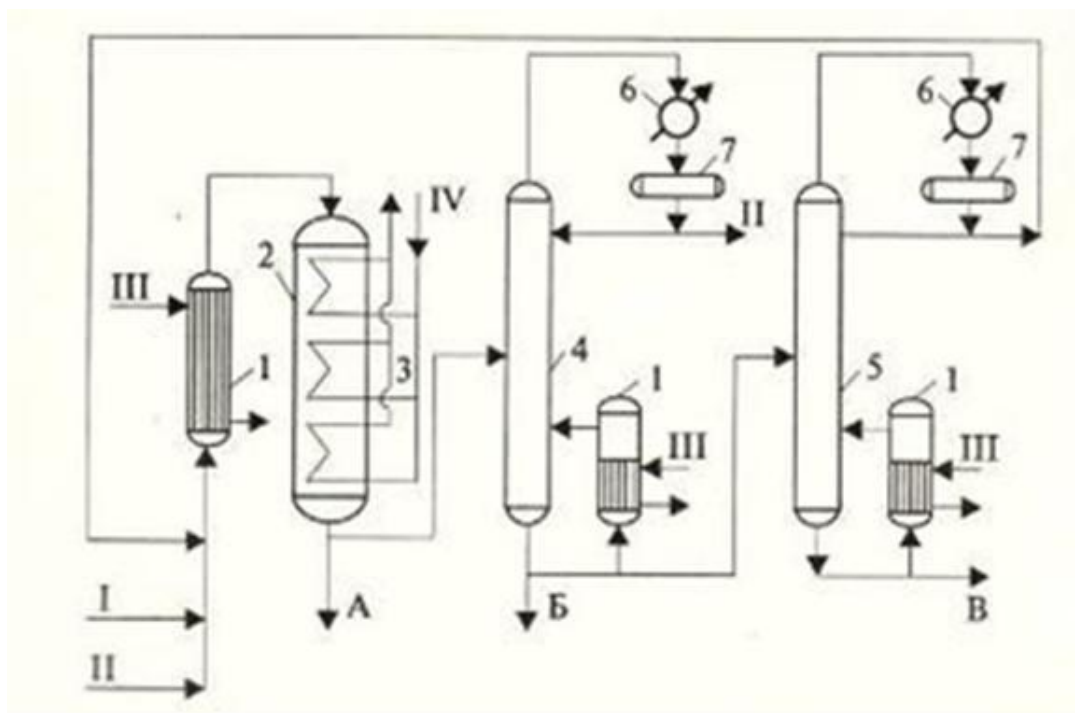


Рисунок 5 – Схема синтеза МТБЭ компании «Chemische Werke Huels»

1.6.2 Технология компании «Erdolchemie»

Схема синтеза МТБЭ компании «Erdolchemie» представлена на рисунке 6.

«Свежий метанол I смешиваясь с возвратным метанолом II поступает в теплообменник 3 для нагрева, затем проходит два последовательных реактора 1,2, где происходит синтез получения МТБЭ. Далее реакционная смесь III направляется в теплообменник 3, охлаждается и поступает в колонну выделения МТБЭ 4, низ колонны оборудован кипятильником 8. Кубовый продукт 4 колонны направляется в теплообменник 3 из которого происходит вывод МТБЭ VI» [5].

«Метанол, выходящий сверху колонны попадает в холодильник 6, охлаждаясь направляется в емкость 5, где происходит разделение, конденсат возвращается в колонну 4, а газ проходит в аппараты 7 на адсорбцию. В которую, также попадает углеводородная фракция V. Отработанная УВ фракция IV отводится сверху, а полученный метанол возвращают в систему» [5].

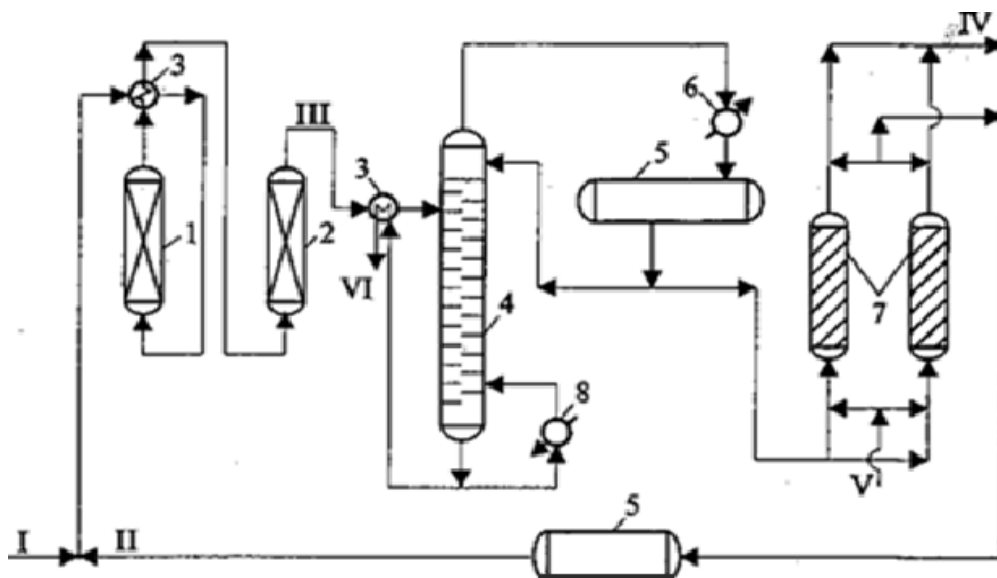


Рисунок 6 – Схема синтеза МТБЭ компании «Erdolchemie»

1.6.3 Технология компании «IFP»

«Особенность этой технологии, представленной на рисунке 7, в том, что в реакцию сначала проводят в основном реакторе 1, до определенного значения конверсии, а затем в дополнительном реакторе 2.

Используя в качестве сырья фракцию С-4 каталитического крекинга, конверсия изобутена в реакторе 1 равна 92-94%. А суммарная конверсия в двух реакторах равна 99,5-99,8%. Применение метанола в количестве практически равном стехиометрическому, позволяет для извлечения метанола, использовать процесс адсорбции» [5].

«Углеводородная фракция I смешивается с чистым метанолом II и с возвратным метанолом III поступает последовательно в реакторы 1,2 через холодильники 6 в колонну выделения МТБЭ 3 снизу колонны выводится МТБЭ VI. Несконденсировавшаяся углеводородная фракция направляется в аппарат 4 для извлечения метанола промывкой отработанной УВ фракции водой V» [5]. «Смесь метанола с водой из аппарата 4 направляется в колонну для регенерации метанола 5. В которой разделяют возвратный метанол III, направляющийся обратно в систему, через холодильник 6 и емкость 7, а кубовый продукт с колонны 5 (вода V) поступает обратно в колонну для извлечения метанола» [5].

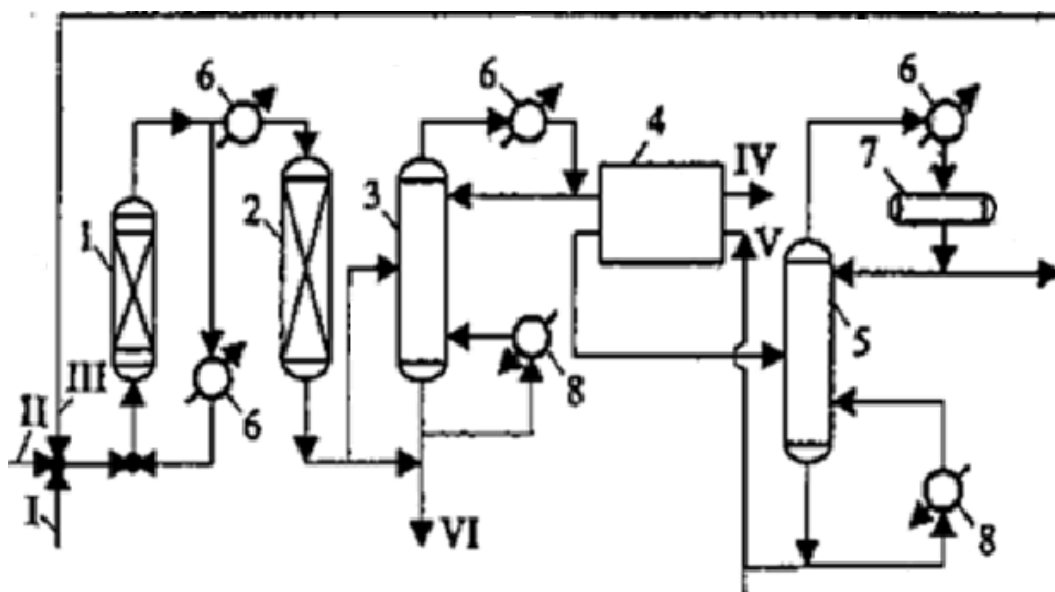


Рисунок 7 – Схема синтеза МТБЭ компании «IFP»

Сравнение технологических параметров процесса получения МТБЭ по разным технологиям сведем в таблице 6:

Таблица 6 – Параметры получения МТБЭ по разным технологиям

Наименование	ООО «Сибур Тольятти» [6]	Chemische Werke Huels	Erdolchemie	IFP
Температура, °С	40-70	50	15-150	40-90
Давление, атм	8-13	10	2-20	3-20
Катализатор	Амберлист 15 WET	макропористая сульфированная полистирольная смола, связанная дивинилбензолом		катионообменная смола
Молярное отношение метанола к изобутилену	(1,02-1,05): (1,07-1,15)	3.5:1	(2-5):1	(1,2-3):1
Конверсия изобутилена, %	98	99,8	99,7	99
Селективность изобутилена в МТБЭ, %	97	70,4	77,2	98,4

Таким образом, наиболее эффективную технологию получения МТБЭ предоставил французский институт нефти IFP. Однако данный процесс имеет более сложную технологическую схему, из чего следуют более высокие затраты на обслуживание, ремонт и замену аппаратуры, а так же более высокое энергопотребление установки. Поэтому в данной работе мы будем рассматривать технологию получения МТБЭ используемую на ООО «Сибур Тольятти».

Выводы по разделу 1:

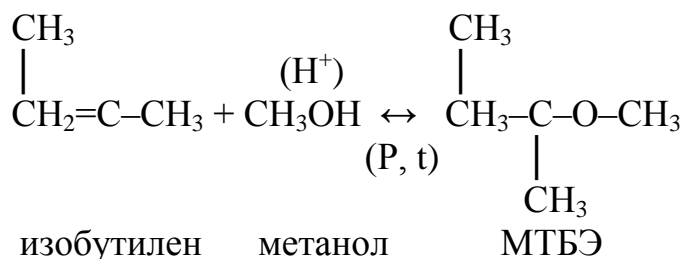
1. Анализ высокооктановых присадок к бензину определил, что этил-трет-бутиловый эфир является более экологически чистой присадкой.

2. На основе анализа технологий получения метил-трет-бутилового эфира сделаны выводы о использовании в данной работе технологию используемую на ООО «Сибур Тольятти».

2 Технологический раздел

2.1 Синтез МТБЭ на ООО «Сибур Тольятти»

В основе процесса получения метил-третбутилового эфира (МТБЭ) лежит реакция взаимодействия метанола с изобутиленом в присутствии кислотного катализатора:

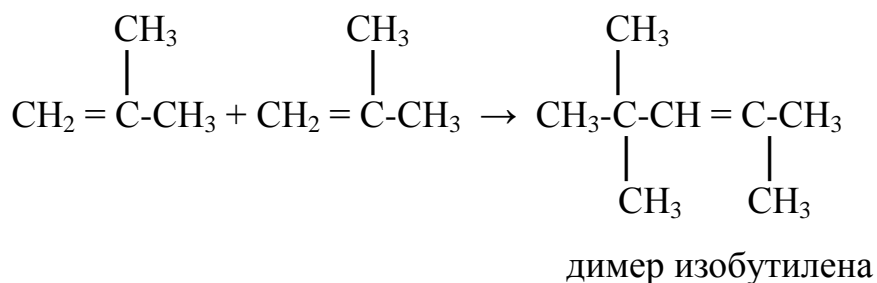


В качестве катализатора используются катионит Амберлист 15 WET.

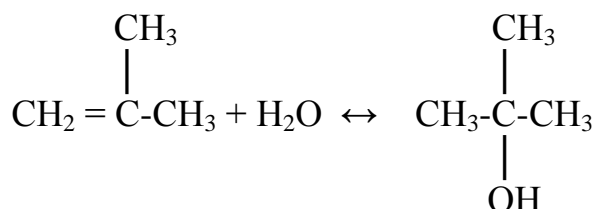
Процесс синтеза МТБЭ ведется при давлении $8,0 \div 13,0$ кгс/см², для перевода компонентов реакционной массы в жидкое состояние при температуре проведения реакции $40 \div 70^\circ\text{C}$.

Кроме основной реакции, могут протекать побочные реакции.

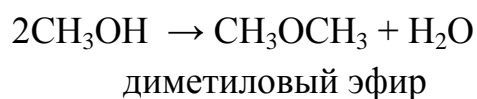
Димеризация изобутилена:



Образование триметилкарбинола (ТМК):



Межмолекулярная дегидратация метанола:



Реакции димеризации изобутилена и межмолекулярной дегидратации метанола протекают в незначительной степени.

Образование ТМК зависит от содержания воды в исходном сырье, которое не должно превышать 0,05% масс.

Чтобы одновременно достичь высокой производительности катализатора и высокой степени превращения исходных компонентов, при минимальном образовании побочных продуктов, необходимо обеспечить оптимальную температуру синтеза МТБЭ и исключить сильный перегрев реакционной массы, то есть обеспечить эффективный отвод тепла из зоны реакции, что достигается подачей парового конденсата с температурой 40÷65°C в межтрубное пространство реакторов [6].

2.2 Схема синтеза МТБЭ

Технологическая схема содержит два узла, представленных на рисунке 8. В первом узле происходит синтез и отделение метил – трет – бутилового эфира, во втором узле разделяют непрореагировавшие углеводороды и спирт. Затем спирт возвращают в начало процесса.

В технологической схеме синтез и выделение эфиров проводят в реакционно – ректификационном аппарате К-3.

Углеводородная фракция перемешивается со свежим спиртом и подается в Р-1 реактор испарительно – адиабатического типа. Это полый цилиндрический аппарат, который заполнен катализатором. Его отличие в том, что происходит снятие тепла за счет испарения части реакционной массы. Давлением в реакторе контролируется процесс испарения. Расход метанола устанавливается в зависимости от расхода исходной фракции С₄, содержания в ней изобутилена, что контролируется по показаниям хроматографа, установленного на потоке фракции С₄, и заданного мольного соотношения метанол:изобутилен.

При использовании фракции С₄ с содержанием изобутилена до 20 % масс. мольное отношение метанол:изобутилен выдерживается в пределах 1,05÷1,15.

При содержании изобутилена 20÷30% масс., мольное отношение

метанол:изобутилен выдерживается в пределах $1,02 \div 1,07$.

Из реактора Р-1 двумя потоками в паровой и жидкой фазе реакционная смесь направляется в реакционно-ректификационный аппарат К-3 под слой катализатора.

Сверху в колонну К-4 подается вода и отводится отмытая фракция, возвращающаяся на стадию дегидрирования.

С низа колонны К-4 отводится промывная вода со спиртом и подается в К-5 колонну регенерации метанола в качестве питания. Обогрев колонны регенерации проводят водяным паром, выносным кипятильником.

Спирт отбираемый с верха К-5 смешивают со свежим метанолом.

Фузельная вода с низа К-5 направляется в верх колонны К-4.

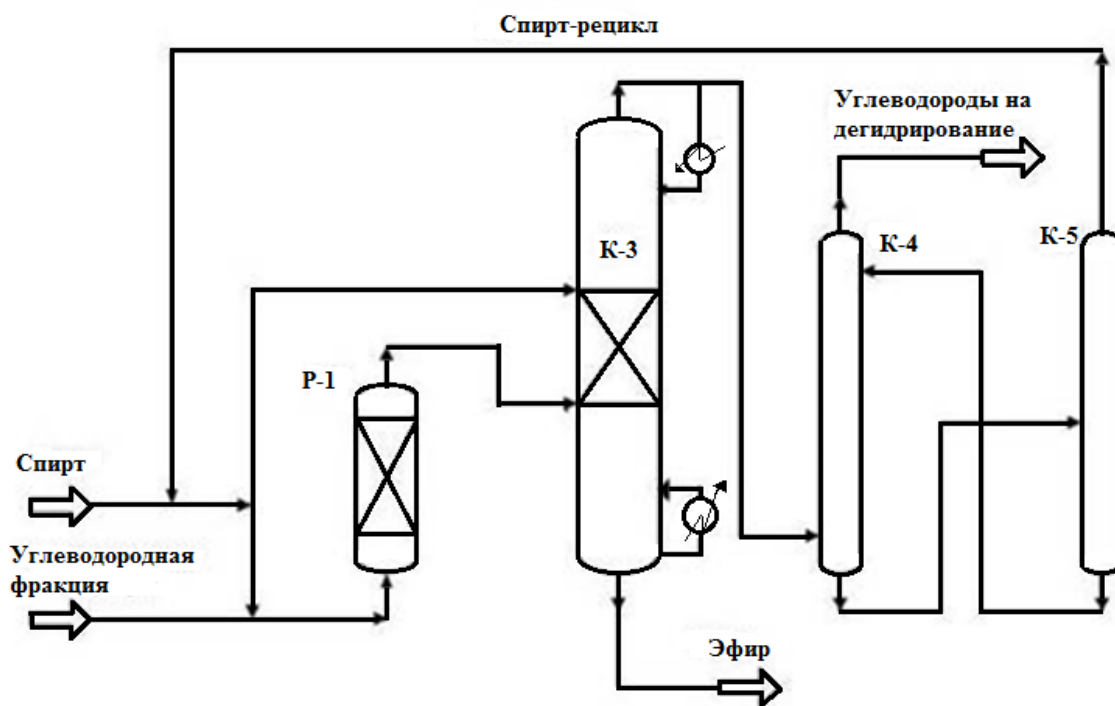


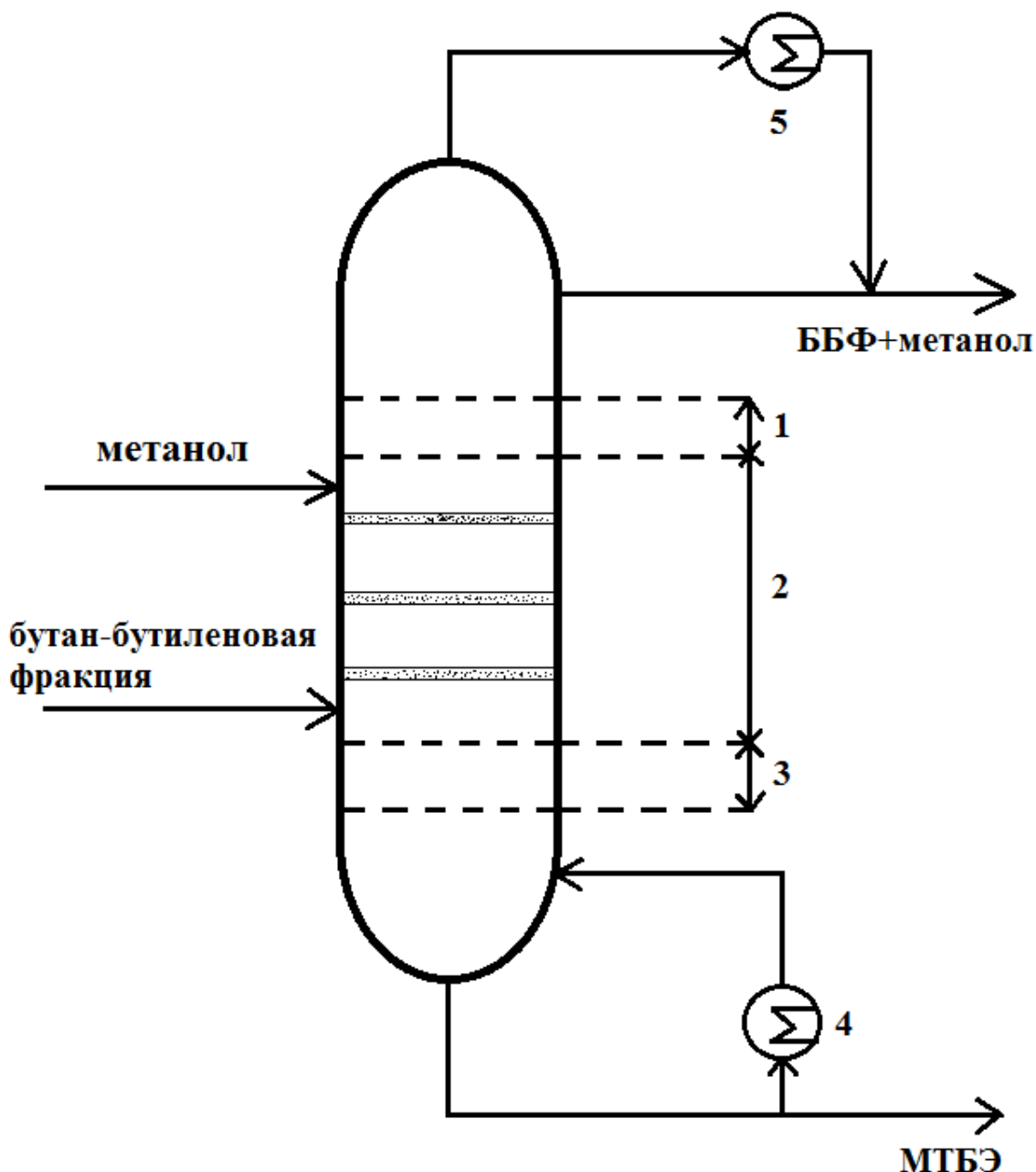
Рисунок 8 – Схема процесса синтеза МТБЭ ООО «Сибур Тольятти»

Концентрация МТБЭ в готовом продукте составляет 99 %.

Аппарат К-3, представленный на рисунке 9, состоит из 3 зон: в 1 зоне происходит отделение непрореагировавших углеводородов C_4 от метанола и эфиров; во 2 зоне, наполненной катализатором происходит синтез эфиров и вывод их из реакционной зоны; в 3 зоне происходит отделение метил-трет-

бутилового эфира от углеводородов C_4 и метанола.

В колонне К-3 катализатор расположен тремя слоями на опорно-распределительных тарелках. Метанол подводится в верхнюю зону навверх катализатора. Сверху отбирается бутан-бутиленовая фракция и направляется в колонну К-4, колонну водной отмывки, водная отмывка фракции C_4 от метанола. Снизу колонны К-3 отводится готовый эфир [6].



1 – отбор непрореагировавшей ББФ; 2 – реакционная зона; 3 – вывод готового эфира; 4 – ребойлер; 5 – конденсатор

Рисунок 9 – Схема колонны К-3

2.3 Физико – химические свойства МТБЭ

Метил – трет – бутиловый эфир является бесцветной жидкостью, имеющая эфирный запах. Температура плавления МТБЭ минус 108,6 °С. Температура кипения 55 °С. Температура самовоспламенения 443 °С. Плотность данной жидкости 0,74 г/см³. Молярная масса 88,15 г/моль. Транспортировка применяется в цистернах или в металлических бочках. ПДК в воздухе рабочей зоны 100 мг/м³. ПДК в атмосферном воздухе 0,1 мг/м³[7].

2.4 Выбор катализатора

На предприятии ООО «Сибур Тольятти» в настоящее время используется в качестве катализатора Амберлист 15 WET.

Данный катализатор является макропористой сильноокислой катионообменной смолой сульфоновой кислоты, используемой в гетерогенном кислотном катализе, и подходит для неводного катализа.

Основные характеристики катализатора Амберлист 15 WET представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Физико-химические характеристики катализатора Амберлист 15 WET [8]

Показатель	Значение
Внешний вид	Непрозрачные гранулы
Массовая доля влаги	52-57 %
Средний диаметр пор	300 Å
Содержание мелких частиц (<0,355 мм)	Не более 1 %
Содержание крупных частиц (>1,180 мм)	Не более 5 %
Средний размер частиц	600 – 850 мкм
Площадь поверхности	53 м ² /г

В настоящее же время существует более новый катализатор Амберлист 36.

Основные характеристики данных катализаторов представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Основные характеристики катализаторов марки Амберлист

Параметр	Единица измерения	Амберлист 15	Амберлист 36
Концентрация кислотных групп	мг-экв/г	5,0	5,4
	мг-экв/мл	1,8	2,0
Удельная площадь поверхности	м ² /г	53	50
Средний диаметр пор	Å	300	280
Плотность упаковки	кг/м ³	770	800

Катализатор Амберлист 36 имеет ряд преимуществ:

- 1) Рабочая температура ниже на 5 °С;
- 2) Более высокая конверсия (3-5%);
- 3) Возможность увеличения производительности на 10-20%;
- 4) Большой срок службы (20-40%).

2.5 Утилизация катализатора

«В зарубежных странах используют разные методы утилизации отработанных ионообменных смол: включение в различные иммобилизующие матрицы, сушка и прямое прессование в бочках с последующим цементированием полученных спрессованных блоков и т.д.» [10].

«В Европейском Сообществе отработанные ионообменные смолы со специфическими примесями перерабатываются, в зависимости от действующих местных нормативов, путем сжигания в специальной установке

или на специальных наземных свалках.

Многokратное сокращение объема отходов и перевод их в безопасное для хранения состояние может быть решен, в основном, двумя способами: сжиганием или прессованием с последующим отверждением зольного остатка методом битумирования, цементирования и остекловывания или помещением спрессованных брикетов в бетонные контейнеры большой емкости.

Так же существует метод утилизации отработанных ионообменных смол в коксовой батарее. Метод заключается в добавлении смол в качестве добавки к угольной шихте в коксовых печах, загружаемых трамбованной шихтой. Опыты проводили с угольной смесью, используемой при производстве промышленного кокса. Добавка отходов смол к шихте приводит к улучшению прочности кокса без ухудшения качественных показателей. Качество каменноугольной смолы и организованная эмиссия газов остались неизменными, что подтверждает возможность осуществления термического рециклинга отработанных ионообменных смол в качестве добавки (3 %) к угольной шихте при производстве кокса.

На Украине разработан метод дезактивации отработанных ионообменных смол, загрязненных радионуклеидами, ультразвуком. Процесс основан на явлении кавитации в жидкостях, способствующей отделению и растворению загрязняющих пленок, активному подводу к поверхностям свежих порций дезактивирующего раствора, а также возникновению звукокапиллярного эффекта, обуславливающего проникновение раствора в мельчайшие поры. Последнее имеет особое значение для дезактивации отработанных ионообменных смол» [10].

«Так же проводилась серия опытов по растворению отработанных катионитов в перекиси водорода различной концентрации при различных температурных режимах. Для работы был выбран сильноокислотный катионит марки КУ-2-8. После предварительной подготовки катионит насыщали, чтобы смоделировать ситуацию - «отработанный катионит». Для насыщения

катионита был использован 0,05 Н раствор сульфата меди (II). Пропускание раствора производилось со скоростью 5 мл/мин, до момента, когда концентрация ионов меди на входе и на выходе из ионообменной колонки сравниваются.

Отработанный катионит разделили на одинаковое количество в семь пробирок, и нагревали на водяной бане с различными концентрациями H_2O_2 . Концентрация перекиси водорода была взята в диапазоне 5 - 35 %. Модельный раствор готовили без катионов железа и кобальта двухвалентных, для определения оптимальной концентрации раствора H_2O_2 для дальнейшей работы с ИОС и ее переработки. Затем готовили раствор с той же концентрацией, добавляя ионы железа и кобальта в качестве каталитических добавок.

При нагревании модельных растворов до 58 градусов происходит изменение окраски. При нагревании до 90 градусов, происходит растворение ионообменной смолы после 7,35 мин. с концентрацией 25 %-го раствора. Результаты представлены на рисунке 10 и в таблице 9» [10].

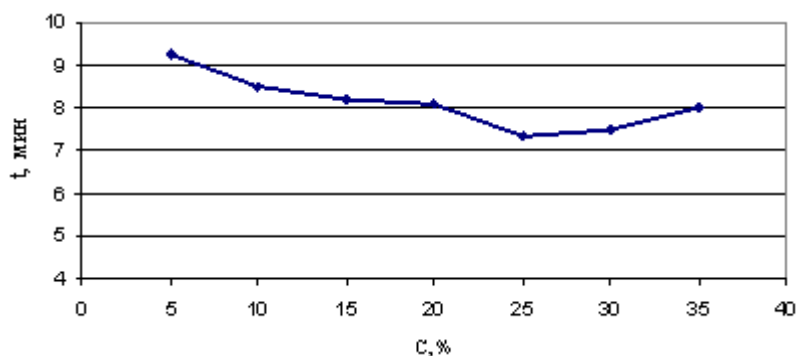


Рисунок 10 – Зависимость времени разложения катионита в зависимости от концентрации перекиси водорода

«При повторении опытов при тех же концентрациях с добавлением катионов железа и кобальта двухвалентных наблюдался при нагревании раствора эффект «кипения» реакционной смеси, но изменений по ускорению растворения ионообменных смол не происходило. При добавлении только катиона кобальта с последующим нагреванием происходили аналогичные

процессы. Таким образом, не удалось подтвердить в данной серии экспериментов влияние катионов металлов на ускорение процесса окисления ионообменных смол» [10].

Таблица 9 – Эффективность растворения ионообменных смол в перекиси водорода

Концентрация, %	Объем перекиси, мл	Объем КУ-2-8, мл	Время разложения катионита, мин
5	10	1	9,25
10	10	1	8,5
15	10	1	8,2
20	10	1	8,1
25	10	1	7,35
30	10	1	7,5
35	10	1	8

«При проведении эксперимента было выявлено, что отработанная ионообменная смола полностью растворяется в растворе перекиси водорода практически любой концентрации, но при нагревании и за различные промежутки времени.

При добавлении катионов железа и кобальта в раствор, содержащий ионообменную смолу, не получено положительных результатов в ускорении процесса растворения ионообменных смол для их утилизации [9].

Существует метод регенерации сульфокатионита. Его сущность заключается в том, что регенерацию осуществляют раствором серной кислоты концентрацией 0,8 – 1,0 % в количестве (в пересчете на 100 %-ную) 16-18 г на г-экв поглощенных катионов. Способ позволяет получать регенерат с низким значением кислотности и сбрасывать промывные воды в канализацию без предварительной их нейтрализации» [10].

2.6 Расчет материального баланса

Схема процесса получения МТБЭ представлена на рисунке 11.

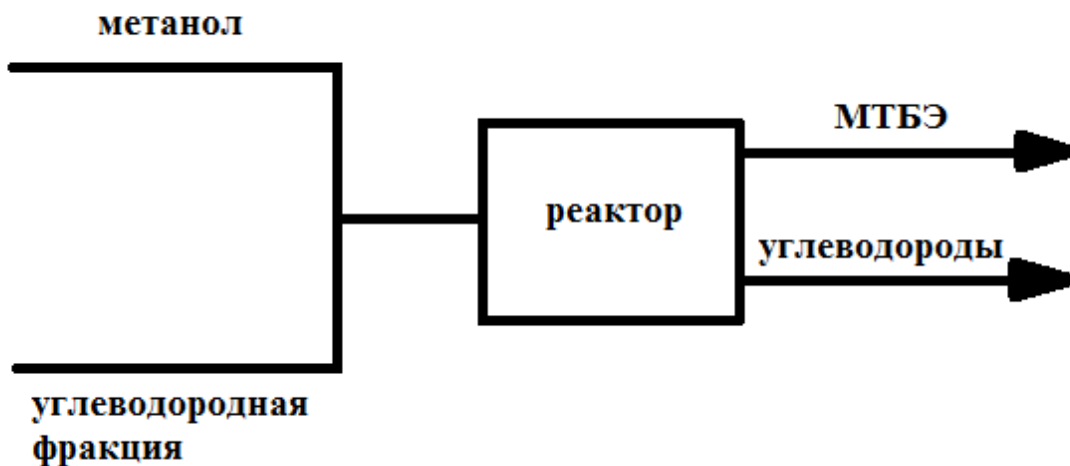
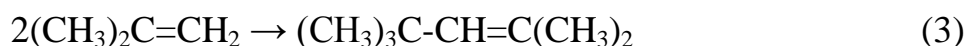
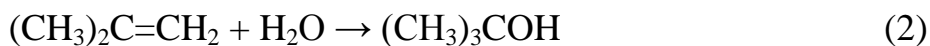
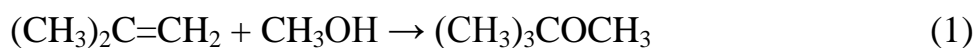


Рисунок 11 – Схема процесса получения МТБЭ

В реакторе происходит три реакции, в которых участвует изобутилен:



Мощность установки по производству МТБЭ 70 тысяч тонн в год [6].

1) Суточная производительность установки:

$$G_{\text{сут}} = P/365, \quad (4)$$

где P – мощность установки, тыс.т.год;

365 – дней в году.

$$G_{\text{сут}} = 70000/365 = 192 \text{ т/сут} = 8000 \text{ кг/ч}$$

2) Количество образующегося МТБЭ:

$$g_{\text{МТБЭ}} = \frac{G_{\text{сут}}}{M_{\text{МТБЭ}}}, \quad (5)$$

где $g_{\text{МТБЭ}}$ – количество образующегося МТБЭ, кмоль/ч;

$M_{\text{МТБЭ}}$ – молярная масса МТБЭ, кг/кмоль.

$$g_{\text{МТБЭ}} = 8000/88 = 90,9 \text{ кмоль/ч}$$

3) Требуемое количество изобутилена по уравнению:

$$g_{\text{и-бутилен1}} = g_{\text{МТБЭ}}, \quad (6)$$

где $g_{\text{и-бутилен1}}$ – требуемое количество изобутилена, кмоль/ч.

$$g_{\text{и-бутилен1}} = 90,9 \text{ кмоль/ч}$$

Требуемое количество изобутилена в кг/ч:

$$G_{\text{и-бутилен1}} = g_{\text{и-бутилен1}} \cdot M_{\text{и-бутилен1}}, \quad (7)$$

где $G_{\text{и-бутилен1}}$ – требуемое количество изобутилена, кг/ч;

$M_{\text{и-бутилен1}}$ – молярная масса изобутилена, кг/кмоль.

$$G_{\text{и-бутилен1}} = 90,9 \cdot 56 = 5090,4 \text{ кг/ч}$$

4) Конверсия изобутилена по целевой реакции составляет 98,2 % [6].

Рассчитаем общее количество изобутилена в составе фракции C_4 :

$$G_{\text{и-бутилен общ}} = G_{\text{и-бутилен1}} / 0,982, \quad (8)$$

где $G_{\text{и-бутилен общ}}$ – общее количество изобутилена в составе фракции C_4 , кг/ч;

0,982 – конверсия изобутилена.

$$G_{\text{и-бутилен общ}} = 5090,4 / 0,982 = 5183,7 \text{ кг/ч}$$

Требуемое количество общего изобутилена в кмоль/ч:

$$g_{\text{и-бутилен общ}} = G_{\text{и-бутилен общ}} / M_{\text{и-бутилен}}, \quad (9)$$

где $M_{\text{и-бутилен}}$ – молярная масса изобутилена, кг/кмоль;

$$g_{\text{и-бутилен общ}} = 5183,7 / 56 = 92,57 \text{ кмоль/ч}$$

5) Количество непрореагировавшего изобутилена составляет 0,4 %:

$$G_{\text{и-бутилен ост}} = G_{\text{и-бутилен общ}} \cdot 0,004, \quad (10)$$

где 0,004 - количество непрореагировавшего изобутилена.

$$G_{\text{и-бутилен ост}} = 5183,7 \cdot 0,004 = 20,73 \text{ кг/ч}$$

Требуемое количество непрореагировавшего изобутилена в кмоль/ч:

$$g_{\text{и-бутилен ост}} = G_{\text{и-бутилен ост}} / M_{\text{и-бутилен}}, \quad (11)$$

$$g_{\text{и-бутилен ост}} = 20,73 / 56 = 0,37 \text{ кмоль/ч}$$

6) Количество изобутилена, пошедшего на побочные реакции:

$$G_{\text{и-бутилен 2}} = G_{\text{и-бутилен общ}} - G_{\text{и-бутилен1}} - G_{\text{и-бутилен ост}}, \quad (12)$$

где $G_{\text{и-бутилен 2}}$ - количество изобутилена, пошедшего на побочные реакции, кг/ч.

$$G_{\text{и-бутилен 2}} = 5183,7 - 5090,4 - 20,73 = 72,57 \text{ кг/ч}$$

Количество изобутилена, пошедшего на побочные реакции в кмоль/ч:

$$g_{\text{и-бутилен 2}} = G_{\text{и-бутилен 2}} / M_{\text{и-бутилен}}, \quad (13)$$

где $g_{\text{и-бутилен 2}}$ – количество изобутилена, пошедшего на побочные реакции, кмоль/ч.

$$g_{\text{и-бутилен 2}} = 72,57/56 = 1,29 \text{ кмоль/ч}$$

7) Рассчитаем количество побочных продуктов:

7.1) Количество трет-бутанола в кмоль/ч:

$$g_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = g_{\text{и-бутилен 2}}/4, \quad (14)$$

$$g_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = 1,29/4 = 0,3225 \text{ кмоль/ч}$$

Количество трет-бутанола в кг/ч:

$$G_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = g_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}}/M_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}}, \quad (15)$$

где $M_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}}$ – молярная масса трет-бутанола, кг/кмоль.

$$G_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = 0,3225 \cdot 74 = 23,86 \text{ кг/ч}$$

7.2) Количество $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в кмоль/ч:

$$g_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2} = g_{\text{и-бутилен 2}}/8, \quad (16)$$

$$g_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 1,29/8 = 0,16 \text{ кмоль/ч}$$

Количество $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в кг/ч:

$$G_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2} = g_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2}/M_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2}, \quad (17)$$

где $M_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2}$ – молярная масса $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

$$G_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 0,16 \cdot 112 = 18,06 \text{ кг/ч}$$

8) Изобутилен приходит в составе фракции C_4 , содержащей: изобутилена 18,2 %; н-бутилен 8,1 %; изобутана 36,85 %; н-бутана 36,85 %. Рассчитаем количество углеводородов, вносимых в реакцию фракцией C_4 :

8.1) Количество н-бутилена в кг/ч:

$$G_{\text{н-бутилен}} = G_{\text{и-бутилен общ}} \cdot 0,081/0,182, \quad (18)$$

$$G_{\text{н-бутилен}} = 5183,7 \cdot 0,081/0,182 = 2307 \text{ кг/ч}$$

Количество н-бутилена в кмоль/ч:

$$g_{\text{н-бутилен}} = G_{\text{н-бутилен}}/M_{\text{н-бутилен}}, \quad (19)$$

где $M_{\text{н-бутилен}}$ – молярная масса н-бутилена, кг/кмоль.

$$g_{\text{н-бутилен}} = 2307/56 = 41,2 \text{ кмоль/ч}$$

8.2) Количество и-бутана в кг/ч:

$$G_{\text{и-бутан}} = G_{\text{и-бутилен общ}} \cdot 0,3685/0,182, \quad (20)$$

$$G_{\text{и-бутан}} = 5183,7 \cdot 0,3685/0,182 = 10495 \text{ кг/ч}$$

Количество и-бутана в кмоль/ч:

$$g_{\text{и-бутан}} = G_{\text{и-бутан}}/M_{\text{и-бутан}}, \quad (21)$$

где $M_{\text{и-бутан}}$ – молярная масса и-бутана, кг/кмоль.

$$g_{\text{и-бутан}} = 10495/58 = 180,8 \text{ кмоль/ч}$$

9) Молярное соотношение метанол/изобутилен равно 1,1. Рассчитаем количество метанола, вносимого в реактор:

$$g_{\text{СНЗОН}} = 1,1 \cdot g_{\text{и-бутилен общ}}, \quad (22)$$

$$g_{\text{СНЗОН}} = 1,1 \cdot 92,57 = 101,827 \text{ кмоль/ч}$$

Количество метанола в кг/ч:

$$G_{\text{СНЗОН}} = g_{\text{СНЗОН}} \cdot M_{\text{СНЗОН}}, \quad (23)$$

где $M_{\text{СНЗОН}}$ – молярная масса метанола, кг/кмоль.

$$G_{\text{СНЗОН}} = 101,827 \cdot 32 = 3258,5 \text{ кг/ч}$$

10) Количество метанола, пошедшего на образование МТБЭ:

$$g_{\text{СНЗОН1}} = g_{\text{и-бутилен1}} = 90,9 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{СНЗОН1}} = g_{\text{СНЗОН1}} \cdot M_{\text{СНЗОН}}, \quad (24)$$

$$G_{\text{СНЗОН1}} = 90,9 \cdot 32 = 2908,8 \text{ кг/ч}$$

11) Количество непрореагировавшего метанола:

$$g_{\text{СНЗОН ост}} = g_{\text{СНЗОН}} - g_{\text{СНЗОН1}}, \quad (25)$$

$$g_{\text{СНЗОН ост}} = 101,827 - 90,9 = 10,927 \text{ кмоль/ч}$$

Количество непрореагировавшего метанола в кг/ч:

$$G_{\text{СНЗОН ост}} = g_{\text{СНЗОН ост}} \cdot M_{\text{СНЗОН}}, \quad (26)$$

$$G_{\text{СНЗОН ост}} = 10,927 \cdot 32 = 349,66 \text{ кг/ч}$$

12) Полученные значения занесли в таблицу 10.

Таблица 10 – Материальный баланс (приход-расход)

Вещество	Приход			Расход		
	кмоль/ч	кг/ч	%	кмоль/ч	кг/ч	%
Метанол	101,827	3258,5	10,26	10927	349,66	1,10

Продолжение таблицы 10

Вещество	Приход			Расход		
	кмоль/ч	кг/ч	%	кмоль/ч	кг/ч	%
Изобутилен	92,57	5183,7	16,33	0,37	20,73	0,06
н-бутилен	41,2	2307	7,27	41,2	2307	7,26
Изобутан	180,8	10495	33,07	180,8	10495	33,07
н-бутан	180,8	10495	33,07	180,8	10495	33,07
МТБЭ				90,9	8000	25,21
(CH ₃) ₃ COH				0,323	23,86	0,08
(CH ₃) ₃ C- CH=C(CH ₃) ₂				0,16	18,06	0,06
Потери					29,89	0,09
Итого	597,197	31739,2	100	505,48	31739,2	100

2.7 Расчет энергетического баланса



1) По уравнению 29 найдем количество тепла, выделяемое в результате реакции:

$$Q_p = g_{\text{и-бутилен}} \cdot 291, \quad (28)$$

$$Q_p = 90900 \cdot 291 = 26451900 \text{ кДж/ч}$$

2) Температура сырья составляет 30 °С (303 К). Найдем теплоемкости отдельных компонентов при данной температуре [11]:

$$C_{\text{метанол}} = 2,619 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К};$$

$$C_{\text{и-бутилен}} = 2,456 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С};$$

$$C_{\text{н-бутилен}} = 2,388 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С};$$

$$C_{\text{и-бутан}} = 2,495 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С};$$

$$C_{\text{н-бутан}} = 2,441 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}.$$

3) Физическое тепло поступающих в реактор веществ:

$$Q = c \cdot G \cdot T, \quad (29)$$

где Q – физическое тепло веществ, кДж/ч;

C – теплоемкость компонентов, кДж/кг·К, кДж/кг·°С;

G – количество вещества, кг/ч;

T – температура сырья, К, °С.

$$Q_{\text{метанол}} = 2,619 \cdot 3258,5 \cdot 303 = 2585805 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{и-бутилен}} = 2,456 \cdot 5183,7 \cdot 30 = 381935 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{н-бутилен}} = 2,388 \cdot 2307 \cdot 30 = 165273 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{и-бутан}} = 2,495 \cdot 10495 \cdot 30 = 785550 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{н-бутан}} = 2,441 \cdot 10495 \cdot 30 = 768548 \text{ кДж/ч}.$$

4) Суммарное тепло, вносимое в реактор реагентами:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{метанол}} + Q_{\text{и-бутилен}} + Q_{\text{н-бутилен}} + Q_{\text{и-бутан}} + Q_{\text{н-бутан}}, \quad (30)$$

$$Q_{\text{вх}} = 2585805 + 381935 + 165273 + 785550 + 768548 = 4687111 \text{ кДж/ч}.$$

5) Общее количество теплоты, поступающее в реактор:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{вх}}, \quad (31)$$

$$Q_{\text{пр}} = 26451900 + 4687111 = 31139011 \text{ кДж/ч}.$$

6) Продукты реакции уходят с температурой 40 °С (313 К).

Теплоемкости веществ, покидающих реактор с данной температурой [11]:

$$C_{\text{МТБЭ}} = 2,1 \text{ кДж/кг·К};$$

$$C_{\text{метанол}} = 2,669 \text{ кДж/кг·К};$$

$$C_{\text{и-бутилен}} = 2,463 \text{ кДж/кг·°С};$$

$$C_{\text{н-бутилен}} = 2,395 \text{ кДж/кг·°С};$$

$$C_{\text{и-бутан}} = 2,575 \text{ кДж/кг·°С};$$

$$C_{\text{н-бутан}} = 2,521 \text{ кДж/кг·°С};$$

$$C_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = 2,543 \text{ Дж/ кг·°С};$$

$$C_{(\text{CH}_3)_3\text{C-CH=C(CH}_3)_2} = 2,033 \text{ Дж/кг·°С}.$$

7) Физическое тепло покидающих реактор веществ рассчитывается по формуле 30:

$$Q_{\text{МТБЭ}} = 2,1 \cdot 8000 \cdot 313 = 5258400 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{метанол}} = 2,669 \cdot 349,66 \cdot 313 = 37329 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{и-бутилен}} = 2,463 \cdot 20,73 \cdot 40 = 2042 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{н-бутилен}} = 2,395 \cdot 2307 \cdot 40 = 221010 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{и-бутан}} = 2,575 \cdot 10495 \cdot 40 = 1080985 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{н-бутан}} = 2,521 \cdot 10495 \cdot 40 = 1058315 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = 2,543 \cdot 23,86 \cdot 40 = 4852 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 2,033 \cdot 18,06 \cdot 40 = 2914 \text{ кДж/ч}.$$

8) Суммарное тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{\text{вых}} = \Sigma Q_{\text{прод}}, \quad (32)$$

где $Q_{\text{прод}}$ – физическое тепло покидающих реактор веществ, кДж/ч.

$$Q_{\text{вых}} = 5258400 + 37329 + 2042 + 221010 + 1080985 + 1058315 + 4852 + \\ + 2914 = 7665847 \text{ кДж/ч}.$$

9) Потери тепла в реакторе примем равными 5 % от общего [6]:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot Q_{\text{пр}}, \quad (33)$$

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot 31139011 = 1556950,55 \text{ кДж/ч}.$$

10) Тепло, которое необходимо уводить из реактора для поддержания $T_{\text{вых}} = 313 \text{ К}$:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{вых}} - Q_{\text{потерь}}, \quad (34)$$

$$Q_{\text{отв}} = 31139011 - 7665847 - 1556950,55 = 21916213,45 \text{ кДж/ч}.$$

11) Рассчитаем количество теплоносителя (воды), необходимого для отвода избыточного тепла. Начальная температура воды 25 °С, конечная температура 40°С [5]:

$$G_{\text{тепл}} = Q_{\text{отв}} / (C(T_2 - T_1)) \quad (35)$$

где T_1 – начальная температура воды, °С;

T_2 – конечная температура воды, °С.

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 21916213,45 / (4,19 \cdot (40 - 25)) = 348706 \text{ кг/ч}.$$

12) Полученные значения занесли в таблицу 11.

Таблица 11 – Энергетический баланс (приход-расход)

Приход, кДж/ч		Расход, кДж/ч	
$Q_{\text{метанол}}$	2585805	$Q_{\text{МТБЭ}}$	5258400
$Q_{\text{и-бутилен}}$	381935	$Q_{\text{метанол}}$	37329

Продолжение таблицы 11

Приход, кДж/ч		Расход, кДж/ч	
$Q_{\text{н-бутилен}}$	165273	$Q_{\text{и-бутилен}}$	2042
$Q_{\text{и-бутан}}$	785550	$Q_{\text{н-бутилен}}$	221010
$Q_{\text{н-бутан}}$	768548	$Q_{\text{и-бутан}}$	1080985
Q_p	26451900	$Q_{\text{н-бутан}}$	1058315
		$Q_{\text{(CH}_3\text{)}_3\text{COH}}$	4852
		$Q_{\text{(CH}_3\text{)}_3\text{C-CH=C(CH}_3\text{)}_2}$	2914
		$Q_{\text{потерь}}$	1556950,55
		$Q_{\text{отв}}$	21916213,45
Итого:	4687111	Итого:	7665847

Исходя из расчетов можно сделать вывод, что для отведения тепла требуется большое количество воды (348706 кг/ч).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы можно сделать следующие заключения:

1. Проведен анализ:
 - а) Существующих антидетонационных присадок.
 - б) Параметров различных технологий получения МТБЭ.
2. Предложен метод снижения антропогенной нагрузки от антидетонационных присадок на окружающую среду путем их замены на более экологически чистые.
3. Предложена технологическая схема синтеза ЭТБЭ, сырьем для которой выступают вещества получаемые из возобновляемых растительных источников.
4. Проведены расчеты материального и энергетического баланса из которых следует, что потери по веществу практически отсутствуют (0,09 %), а для отведения тепла, выделяющегося в результате реакции, требуется большое количество воды (348706 кг/ч).

В настоящее время – рост интереса к производству ЭТБЭ основывается на том, что с каждым годом происходит рост цен на нефть, законы контролирующие качество топлива становятся все жестче, а при этом количество автомобилей растет. Преимущество ЭТБЭ заключается в том, что при его смешении с бензином, мы получаем высокооктановое экологически чистое топливо, в котором отсутствуют свинец, ароматические углеводороды, сера и сокращаются выбросы оксидов азота, снижается риск загрязнения почвы и подземных вод при хранении данной высокооктановой присадки. А так же происходит сокращение расхода нефти при производстве товарного бензина.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. One step synthesis of methyl t – butyl ether from t-butanol using fluorosulfonic acid-modified clay catalysts // Patent US 5157162 A. 1992. / John F. Knifton.
2. One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-butanol using fluorophosphoric acid-modified zeolite catalysts // Patent US 5220078 A. 1993. / John F. Knifton, John R. Sanderson.
3. One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-butanol using hydrogen fluoride-modified zeolite catalysts // Patent US 5300697 A. 1994. / John F. Knifton, John R. Sanderson.
4. Synthesis of methyl tertiary butyl ether from methanol and isobutene using aluminum-fluoride-modified zeolite catalysts // Patent US 6500992 B1. 2002. / Mohammad Ashraf Ali.
5. Технология производства метил – трет – бутилового эфира. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.bibliofond.ru/> (дата обращения: 20.02.2019).
6. Технологический регламент установки синтеза МТБЭ ООО «Сибур Тольятти». – Тольятти, 2017.
7. Данилов, А. М. Присадки и добавки / А. М. Данилов – М.: Химия, 1996. – 232 с.
8. Коваль, Л. М. Каталитическая активность полимерных и цеолитсодержащего катализаторов в процессе получения метил – трет – бутилового эфира / Л. М. Коваль // Журнал прикладной химии. – 2001. – Том 74 – С. 69 – 71.
9. Григорьева, В. Н. Применение перекиси водорода для утилизации ионообменных смол // Достижения высшей школы-2013: VIII Международная научно-практическая конференция, 17-25 ноября. – 2013.

10. Способ регенерации сульфокатионита // Патент РФ № 2166364. 2001. Бюл. № 13. / Шаталов В.В., Никонов В.И., Никитин И.В., Соловьев В.Г., Туркина Н.Я..
11. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин – Л.: Химия, 1977. – 141 с.
12. Зуева, Е. О. К вопросу перепрофилирования установки производства метил – трет – бутилового эфира на ОАО «АНХК» на выпуск новой продукции / Е. О. Зуева // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2014. – Том 1, № 1 – С. 121 – 129.
13. Ахмадуллина, А. Г. Нормирование и снижение содержания серы в бензинах и газах / А. Г. Ахмадуллина // Химия и Технология Топлив и Масел. – 2012. – № 4 – С. 22 – 23.
14. Ахмадуллина, А. Г. Опыт гетерогенно – каталитической демеркаптанализации сырья МТБЭ на ОАО «Славнефть – Ярославнефтеоргсинтез» / А. Г. Ахмадуллина // Нефтепереработка и Нефтехимия. – 2005. – № 3 – С. 15 – 17.
15. Бикбулатов, И. Х. Технология получения бензина из остатков производств метил – трет – бутилового эфира с использованием СВЧ излучения в специальном производственном здании / И. Х. Бикбулатов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18. № 2 – С. 168 – 171.
16. Голубев, И. А. Основы технологии нефтехимического синтеза и производство присадок. Учебное пособие / И. А. Голубева, Л. И. Толстых – М.: ГАНГ им. И. М. Губкина, 1996. – 116 с.
17. Никольский, Б. П. Справочник химика, том 1 / Б. П. Никольский – Л.: Химия, 1966г.
18. Онойченко, С. Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов / С. Н. Онойченко, – М.: Техника, 2003. – 64 с.

19. Промышленный комплекс целевого разделения C_4 углеводородных фракций // Патент РФ № 2568269. 2015. Бюл. № 32. / Щуцкий И. В.
20. Способ получения метил – трет – бутилового эфира // Патент РФ № 2272019. 2006. Бюл. № 8. / Еризикова Е.В., Савельев В.С., Грачев П.П. [и др.].
21. Способ получения метил – трет – бутилового эфира // Патент РФ № 2250893. 2005. Бюл. № 12. / Рикс А., Грунд Г., Бюшкен В.
22. Способ получения этил – трет – бутилового эфира // Патент РФ № 2327682. 2008. Бюл. № 18. / Чуркин В. Н., Смирнов В. А., Шляпников А. М. [и др.].
23. Способ получения высокооктановой добавки к бензинам, содержащей этил – трет – бутиловый эфир // Патент РФ № 2391329. 2010. Бюл. № 16. / Шпанцева Л. В., Аксенов В. И., Чибизов С. В. [и др.].
24. Стряхилева, М. Н. Синтез метил – трет – бутилового эфира и других высокооктановых эфирных компонентов товарных бензинов / М. Н. Стряхилева // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2008. – № 3 – С. 9 – 12.
25. Шириязданов, Р. Р. Получение этил – трет – бутилового эфира из биоспиртов на цеолитах / Р. Р. Шириязданов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18, № 2 – С. 48 – 51.
26. Gonzalez, U. Effect of ethanol, ethyl-tert-butyl ether and dimethyl-carbonate blends with gasoline on SI engine / U. Gonzalez // Fuel – 2016. – Vol. 183, P. P. 253 – 261.