

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Снижение энергоемкости процесса ректификации

Студент

Е. М. Каин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.б.н., Л.Р. Хамидуллова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Аннотация

Тема работы: «Снижение энергоемкости процесса ректификации».

Цель работы: снижение расхода энергоресурсов при проведении процесса ректификации реакционной массы на установке синтеза метил-трет-бутилового эфира ООО «Тольяттикаучук».

Задачи: изучить и провести анализ установки синтеза МТБЭ и ООО«Тольяттикаучук», предложить технологическое решение для оптимизации процесса, проверить его реализуемость и эффективность.

Провести экономический анализ, рассчитать экономический эффект.

Работа содержит 71 страницу, 2 приложения, 9 таблиц, 12 рисунков, при написании использован 21 источник, из которых 7 на английском языке. Графическая часть выполнена на 3 листах в программе Microsoft Visio 2016 и состоит из технологической схемы установки синтеза МТБЭ, подробной схемы узла выделения МТБЭ из реакторной смеси и схемы материальных потоков установки, а также графика зависимости расхода пара от флегмового числа К-112.

В первой главе приведены физико-химические основы процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира, описание установки ООО«Тольяттикаучук», кратко затронуты аналогичные технологии на зарубежных производствах. Приведены материальные и энергетические балансы установки.

Во второй главе выдвинуто предложения по оптимизации процесса, проверяется применимость на практике посредством опытно-промышленных испытаний.

В третьей главе анализируется достигнутая эффективность, считается экономический и энергетический эффекты.

В заключении приведены выводы по работе.

Abstract

The title of the graduation work is «The reduction of the energy intensity of the process of rectification of the reaction mixture of the methyl tert-butyl ester (MTBE) synthesis unit of Togliattikauchuk LLC».

The graduation work consists of an explanatory note on 71 pages, an introduction, including 12 figures, 9 tables, a list of 21 sources, including 7 references in a foreign language and 2 appendices.

The aim of the work is to give some information about kinetics of the MTBE synthesis reaction, to analyze the MTBE synthesis unit, to report the results of the experiments carried out, to determine their efficiency and to calculate the economical effect.

The object of the graduation work is the MTBE synthesis unit.

The subject of the graduation work is the effect of reflux ratio of the column 112 during the rectification process on the steam consumption.

The graduation work may be divided into several logically connected parts, which are the introduction and analysis, the experimental part and the conclusion.

The analysis of the results obtained confirms that with the decrease of the reflux ratio up to a certain border, the steam costs for the rectification process are reduced without loss of product quality.

The efficiency of the decisions made is given ground and confirmed in practice.

The technology used corresponds to safety regulations.
The work is of interest for wide circle of readers.

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Анализ технологической установки синтеза МТБЭ ООО«Тольяттикаучук».....	7
1.1 Физико-химические основы процесса.....	7
1.2 Описание технологической схемы УС МТБЭ.....	11
1.3 Ведение и контроль технологического процесса.....	15
1.4 Узел ректификации и выделения МТБЭ из реакторной массы.....	34
1.5 Расчет материального баланса установки.....	40
1.6 Энергетический баланс установки.....	50
Глава 2 Опытно-промышленные испытания на установке синтеза МТБЭ ООО«Тольяттикаучук».....	51
2.1 Предлагаемое решение уменьшения расхода энергоресурсов на колонну выделения МТБЭ.....	51
2.2 Методики проведения анализов исходных веществ и полученных продуктов.....	51
2.3 Первый этап ОПИ К-112.....	54
2.4 Второй этап ОПИ К-112.....	55
2.5 Третий этап ОПИ К-112.....	56
Глава 3 Анализ эффективности реализованного решения.....	58
3.1 Анализ энергетического эффекта.....	58
3.2 Расчет экономического эффекта.....	59
Заключение.....	61
Список используемых источников.....	62
Приложение А. Принципиальная схема установки синтеза МТБЭ	64
Приложение Б. Показатели технологического процесса за период ОПИ на К-112.....	65

Введение

В современном мире встал вопрос экономической эксплуатации транспортных средств и предотвращения загрязнения атмосферного воздуха выхлопными газами, что требует внедрения новых технологий при производстве топлив.

Необходимость обеспечения качественной окружающей среды привела к принятию правительствами многих стран законодательных мер. К примеру, в странах ЕС было запрещено потребление в качестве присадки бензинов высокотоксичного тетраэтилсвинца. В США — введены поправки в Закон о чистом воздухе с ужесточением нормативов к качеству топлив. И во всем мире произошли аналогичные действия. Это привело к появлению понятия «экологически чистое моторное топливо».

Также в США появилось определение «реформулированные бензины» [18] - это бензины, которые прошли дополнительную обработку и относятся к новому поколению топлив, удовлетворяя современным и будущим требованиям к качеству топлива.

Для обеспечения конкурентоспособности любого нефтеперерабатывающего предприятия России необходимо строго соответствовать требованиям мирового рынка, предъявляемым к эксплуатационным и экологическим свойствам автобензинов.

Положительное воздействие на качество топлива оказывает введение кислородсодержащих октаноповышающих добавок (МТБЭ, МТАЭ, ИПТБЭ, ДИПЭ), позволяющее повысить дорожное октановое число ($([ИОЧ + МОЧ] / 2)$) до уровня минимальных требований общеевропейских норм.

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) - эффективный компонент моторного топлива, повышающий октановое число и препятствующий детонации бензина в камере сгорания. Его мировое потребление находится на уровне 20—22 млн тонн в год.

Благодаря использованию бензина в смеси с МТБЭ:

- увеличивается антидетонационная стойкость топлива;
- снижается температура запуска двигателя и негативное воздействие выхлопных газов на окружающую среду;
- уменьшается износ деталей двигателя, образование нагара и лаковых отложений;
- уменьшается расход топлива.

«В 2011 году СИБУР завершил проект увеличения мощностей по выпуску МТБЭ на тобольской площадке со 120 тыс. до 150 тыс. тонн в год, в 2012 году расширил мощности по производству МТБЭ на площадке в г. Чайковский Пермского края с 200 тыс. до 220 тыс. тонн в год. В настоящее время совокупные мощности предприятий СИБУРа по производству МТБЭ составляют 500 тыс. тонн в год» [4].

Из вышесказанного следует, что МТБЭ – важный хозяйственный продукт, производимый в России в крупных объёмах и снижение затрат ресурсов на его синтез – экономически и экологически оправданная задача.

Цель работы: снижение расхода энергоресурсов при проведении процесса ректификации реакционной массы на установке синтеза метил-трет-бутилового эфира ООО «Тольяттикаучук».

Задачи, поставленные в этой работе: изучить и провести анализ установки синтеза МТБЭ и ООО «Тольяттикаучук», предложить технологическое решение для оптимизации процесса, проверить его реализуемость и эффективность.

Глава 1 Анализ технологической установки синтеза МТБЭ ООО«Тольяттикаучук»

1.1 Физико-химические основы процесса

Для начала рассмотрим сам процесс получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), в основе которого лежит реакция взаимодействия метанола с изобутиленом в присутствии кислотного катализатора [8].

Процесс Синтез МТБЭ в присутствии кислотного катализатора осуществляется путём алкилирования метанола изобутиленом по обратимой реакции, показанной на рисунке 1:

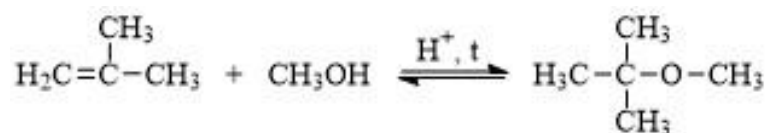


Рисунок 1 – Процесс синтеза МТБЭ в присутствии кислотного катализатора

Кроме основной реакции могут, и будут, протекать побочные реакции. Димеризации изобутилена, как, например, на рисунке 2:

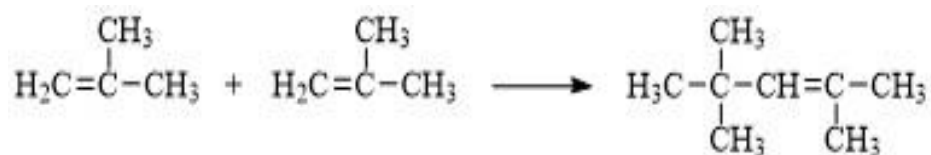


Рисунок 2 – Реакция димеризации изобутилена [14]

Образования триметилкарбинола (ТМК) на рисунке 3:

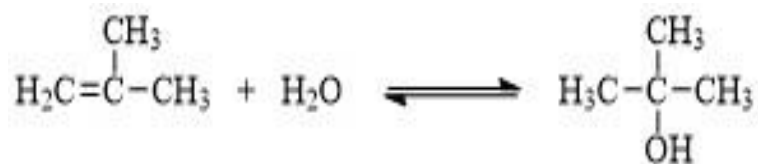


Рисунок 3 – Синтез триметилкарбинола (ТМК) [14]

Межмолекулярной дегидратации метанола на рисунке 4:

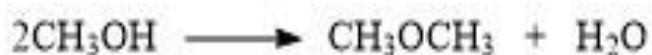


Рисунок 4 – Процесс межмолекулярной дегидратации метанола [14]

Реакции димеризации изобутилена и межмолекулярной дегидратации метанола, однако, протекают в незначительной степени в случае выдерживания оптимального технологического режима [8].

Образование ТМК зависит от содержания воды в исходном сырье, которое не должно превышать 0,05% масс [9].

В качестве катализатора используются Катионит КУ-23, Амберлист, Тулсион или их аналоги [8].

Реакция взаимодействия олефинов со спиртами является реакцией электрофильного присоединения по кратным связям, механизм которой описывается карбоний-ионной теорией [6], согласно которой каталитически активным центром является протон. Первая стадия взаимодействия протона катализатора с кратной связью олефина, как на рисунке 5:

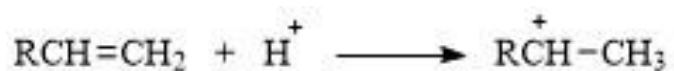


Рисунок 5 – Первая стадия, взаимодействия протона и кратной связи олефина [14]

Образующийся карбониевый ион неустойчив из-за дефицита электронов, и он должен быть чрезвычайно реакционноспособен к реагентам, которые могут предоставить электронную пару для образования ковалентной связи. Вследствие этого на второй стадии карбониевый ион быстро взаимодействует с нуклеофильным реагентом с образованием продукта реакции на рисунке 6:

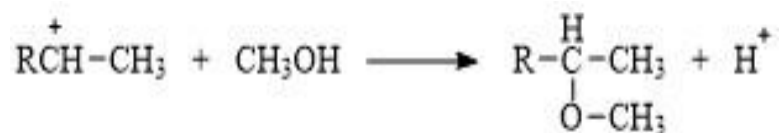


Рисунок 6 – Вторая стадия, взаимодействие с образованием продукта реакции [14]

Присоединение, как и при других реакциях этого типа, происходит по правилу Марковникова:

«При присоединении протонных кислот или воды к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода» [3].

Процесс синтеза МТБЭ проводят при повышенном давлении - не более 1,15 Мпа [9], обеспечивающем перевод всех компонентов реакционной массы в жидкое состояние при температурном режиме проведения реакции от 20 до 80°С.

На первой стадии реакция синтеза МТБЭ происходит медленное взаимодействие изобутилена с сольватированным протоном сульфогруппы

катализатора, ведущее к образованию карбокатиона [6], что представлено на рисунке 7:

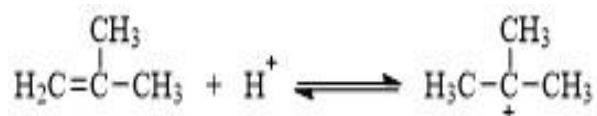


Рисунок 7 – Первая стадия синтеза МТБЭ [6]

Затем карбокатион быстро реагирует с метанолом, образуя метил-третбутиловый эфир, как показано на рисунке 8:

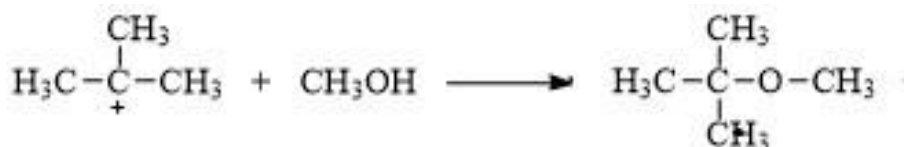


Рисунок 8 – Вторая стадия синтеза МТБЭ [6]

Реакция синтеза МТБЭ является обратимой и экзотермической, при синтезе одного моля МТБЭ выделяется 10 000 кал тепла (тепловой эффект реакции составляет 41,8 кДж/моль), поэтому низкая температура на выходе из реактора способствует полному превращению исходных реагентов, а повышение температуры сдвигает равновесие реакции влево и уменьшает степень превращения изобутилена и метанола [1].

Высокая температура в реакционной зоне ускоряет протекание основной реакции, но и в большей степени побочных реакций, что ведет к увеличению расхода изобутилена и метанола.

Равновесие реакции смещается вправо при повышении давления и снижении температуры. При правильно подобранных режимах побочные реакции можно практически полностью подавить, обеспечив селективность процесса 98 % и выше [14].

Дозировку метанола устанавливают в зависимости от производительности по исходной C_4 фракции, содержания в ней изобутилена и достигаемой степени превращения исходных реагентов [12]. При этом все количество непрореагировавшего метанола должно удаляться из реакционной смеси ректификацией в виде азеотропа с углеводородами C_4 . Расход метанола рассчитывается по формуле (1):

$$G_{\text{МЕТ.}} = \frac{G_{\text{УГЛ.}} \cdot C_{\text{ИЗ.}} \cdot 32 \cdot M}{100 \cdot 56}, \quad (1)$$

где $G_{\text{МЕТ.}}$, $G_{\text{УГЛ.}}$ – производительность по метанолу и исходной C_4 фракции, т/час;

$C_{\text{ИЗ.}}$ – концентрация изобутилена в исходной C_4 фракции, % масс.;

M – молекулярная масса метанола и изобутилена, соответственно (соотношение);

32; 56 – молекулярная масса метанола и изобутилена ($32/56 = 0,571$), соответственно.

1.2 Описание технологической схемы УС МТБЭ

Получение МТБЭ основано на простой одностадийной технологии присоединения метилового спирта CH_3OH к изобутилену (2-метилпропену) C_4H_8 без воздействия сильновысоких температур и давлений [1]. Протекание реакции в специальном катализаторе, чаще с применением ионообменных смол, обеспечивает полную конверсию и высокую селективность, где сырьем является фракция C_4 каталитического крекинга с присутствием изобутилена и н-бутилена (1- и 2-бутены) C_4H_8 . Избирательность при образовании МТБЭ заключается в реагировании только изобутилена, что позволяет разделить фракцию C_4 и использовать непрореагировавшие н-бутилены в качестве товарной продукции [11] или отправить его для дальнейшего использования

на производствах ДВМ (при работе на БИФ) или на производство дегидрирования изобутана (при работе на ИИФ) [11].

Процесс получения МТБЭ состоит из следующих стадий:

- Проведение синтеза эфира в реакторном блоке в присутствии катализатора при повышенной температуре и давлении.;
- Разделение реакционной смеси и выделение товарного МТБЭ;
- Отмывка отработанных углеводородов C_4 от метанола и выделение его из водного раствора.

Наличие азеотропа метанола с углеводородами C_4 и ограничение содержания спирта и других побочных продуктов (триметилкарбонол, димеры, углеводороды C_4) в товарном МТБЭ во многом определяют разработку технологической схемы и технологических параметров процесса [10].

Углеводородное сырье (БИФ/ИИФ) поступает в буферную емкость 101, где происходит отстой растворенной влаги и доведение концентрации изобутилена до оптимальной (30-35%) путем подачи рецикла отработанной фракции C_4 [8].

Метанол со склада поступает в емкость 103, куда также поступает осушенный, непрореагировавший в реакторном блоке, метанол после блока «Выделение метанола из промывной воды» [9].

Фракция C_4 и метанол смешиваются в смесителе 105а, после чего через подогреватель 105, где шихта нагревается до температуры от 20 °С до 60 °С, поступает в трубчатый реактор Р-106 с объемной скоростью от 3 до 5 час⁻¹. Поток исходных компонентов подают на слой катализатора сверху вниз (основной режим), но предусматривается также возможность подачи снизу вверх (при дезактивации верхнего слоя катализатора) [9].

Для предотвращения уноса зерен катализатора на выходе реакционной массы из реактора Р-106 (как сверху, так и снизу) предусмотрены фильтры 106а и 106б соответственно.

Реакция синтеза МТБЭ идет с выделением тепла, поэтому для поддержания в зоне реакции температурного режима близкого к изотермическому в межтрубное пространство реактора подают конденсат на охлаждение. Температуру конденсата на входе в реактор поддерживают в пределах от 45 °С до 65 °С, перепад температур между входом и выходом должен составлять от 5 °С до 12 °С, что обеспечивают регулированием количества охлаждающего агента.

Регулирование температуры исходной смеси и конденсата на входе и выходе ведут таким образом, чтобы достичь необходимой степени превращения изобутилена при заданной производительности реактора.

В качестве катализатора в реакторе Р-106 загружают макропористые сульфокатиониты: КУ-23, Амберлист, Тулсион, Пьюролайт или их аналоги [8].

В промышленности так же известны способы получения МТБЭ реакцией трет-бутанола и метанола с использованием катализатора, состоящего из фторофосфорной кислоты [17] или фторида водорода [15], модифицированных цеолитом Y-типа; а в патенте США [16] описывается способ одностадийного синтеза МТБЭ с использованием трет-бутанола и метанола в присутствии катализатора, содержащего фторсульфоновые кислоты, модифицированные глиной монтмориллонит.

Все три реакции протекают в интервале температур от 20 °С до 250 °С и ограничены низкой конверсией и малой селективностью основной реакции.

Процесс синтеза протекает в жидкой фазе. Для перевода всех компонентов реакционной смеси в жидкое состояние реактор Р-106 работает под давлением от 8,0 до 13,5 кгс/см² [8].

Выходящую из реактора Р-106 реакционную массу подают через рекуператор Т-111, для нагрева массы кубовым продуктом К-112 [21], в ректификационную колонну К-112, где верхом отгоняют пары отработанных С₄ углеводородов, содержащие метанол в виде азеотропной смеси, конденсируют в дефлегматорах Т-114 и собирают в емкости Е-115.

Сконденсированные углеводороды насосом Н-116 частично возвращаются в колонну К-112 в виде флегмы, а избыточное количество направляют на отмывку. Товарный МТБЭ выводят кубом колонны 112 после охлаждения до температуры 40 °С последовательно через рекуператор Т-111 и холодильник Т-117 на склад [11].

Отмывку отработанных углеводородов от метанола осуществляют в колонне К-120. Воду с температурой не выше 35 °С подают в верхнюю часть колонны К-120 насосом Н-134 из куба ректификационной колонны К-128/1. Отработанные углеводороды подают в нижнюю часть колонны К-120 в массовом соотношении к воде 1,0: (от 0,15 до 0,45). Колонна К-120 работает под давлением, создаваемыми парами углеводородов [13], которое находится в пределах от 4,0 до 5,5 кгс/см².

Отработанные углеводороды после отмывки от метанола выводят верхом колонны К-120 и направляют в емкость Е-121, где происходит отстой унесенной воды в сборнике Е-121а. Из емкости Е-121 углеводороды откачиваются насосом Н-122 в виде рецикла в Е-101, а избыток отводится на склад. Отстоявшуюся воду из сборника Е-121а собирают в Е-124, откуда насосом Н-125 подают в куб колонны К-120.

Промывную воду из колонны К-120, содержащую от 10 до 16 % метанола, направляют за счет перепада давления через рекуператор Т-123/2 в ректификационную колонну 128/1,2, где при атмосферном давлении верхом отгоняют пары метанола, конденсируют в дефлегматоре Т-130 и собирают в емкости Е-131. Из емкости Е-131 метанол частично насосом Н-132 возвращается в колонну К-128/2 в виде флегмы, а избыточное количество рециркулируют на стадию синтеза эфира в емкость Е-103 [8].

Колонна К-128 из-за большого количества тарелок и гидростатического давления [10] разделена на две части: К-128/1 и К-128/2, где происходит постоянная циркуляция парогазовой смеси метанола и воды. Пары воды и метанола (от 50% до 70%) с верха колонны К-128/1 поступают в кубовую часть

К-128/2, где происходит конденсация воды, которая насосом Н-133 возвращается в верхнюю часть К-128/1.

Фузельная вода из куба колонны К-128/1 через рекуператор Т-123/2 и холодильник Т-123/1 насосом Н-134 подается в отмывочную колонну К-120. Часть фузельной воды с целью удаления накопившихся солей сбрасывают в химзагрязненную канализацию. Подпитку проводят конденсатом на всас насоса Н-134. Для поддержания значения рН циркулирующей воды в интервале от 9,0 до 11 периодически дозируют из емкости Е-127 раствор щелочи. [9]. Принципиальная схема установки синтеза МТБЭ изображена на рисунке А.1 в приложении А.

1.3 Ведение и контроль технологического процесса

Нормирование параметров технологического процесса необходимо для ведения процесса в оптимальном технологическом режиме, безопасном для персонала, обслуживающего оборудование, и окружающей среды, для получения продукции заданного качества, выдерживания расходных норм сырья и материалов на единицу продукции [13].

Нормы параметров устанавливаются исходя из:

- свойств используемых продуктов;
- термодинамических особенностей процесса;
- кинетики процесса;
- возможностей используемого оборудования (размеры, материал)
- требований норм и правил промышленной безопасности;
- действующих норм промышленной санитарии и экологии;
- других нормативных документов и стандартов;
- на основании опыта работы с соблюдением всех

вышеперечисленных условий.

Для обеспечения высокой производительности катализатора, с одной стороны, и высокой степени превращения исходных реагентов в состоянии

близком к равновесному, с другой, необходимо разработать и строго поддерживать температурный режим работы реактора. На расчет оптимального температурного режима работы реактора определяющее влияние оказывает большое количество выделяемого при синтезе эфира тепла (10 ккал/моль) наряду с кинетическими и термодинамическими закономерностями протекания реакции [7].

Равновесное состояние любой обратимой реакции, в том числе и синтеза МТБЭ, характеризует наивысшую степень превращения исходных реагентов при различных условиях проведения процесса (содержание изобутилена в исходной С4-фракции; мольное отношение метанол/изобутилен, температура) [6].

Для определения состава реакционной массы в состоянии близком равновесному, а также содержания исходных реагентов в отработанной С4-фракции и товарном МТБЭ, следует знать значения констант равновесия в интересующем интервале температур [2].

Известно, что при одной и той же температуре концентрационная константа равновесия практически не зависит от мольного отношения метанол/изобутилен в интервале от 0,8:1 до 1,1:1. Показано, что температурную зависимость концентрационной константы равновесия можно выразить уравнением Вант-Гоффа по формуле 2 [7]:

$$K_c = K_0 \cdot \exp(-\Delta H/RT), \quad (2)$$

где K_c - концентрационная константа равновесия, л/моль;

K_0 - предэкспоненциальный множитель;

ΔH - энтальпия реакции, Дж/моль;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31441 Дж/моль·град.

Вычислены параметры уравнения и получена следующая зависимость концентрационной константы равновесия от температуры по формуле 3:

$$K_c = \exp[-12,824 + 5854,36/(t+273)] \quad (3)$$

Равновесный состав реакционной смеси рассчитывали по известным константам равновесия реакции синтеза МТБЭ [1] по формуле 4:

$$K_c = \frac{C'_{\text{эф}}}{C'_{\text{из}} \times C'_{\text{м}}} \quad (4)$$

где $C'_{\text{эф}}$, $C'_{\text{из}}$, $C'_{\text{м}}$ - равновесные концентрации МТБЭ, изобутилена и метанола, соответственно, моль/л.

При известных концентрациях изобутилена в исходной C_4 -фракции и мольном отношении метанол/изобутилен, а также высокой селективности превращения исходных реагентов в конечный продукт (что имеет место при синтезе МТБЭ) можно записать константу равновесия в следующем виде по формуле 5:

$$K_c = \frac{(C^0_{\text{из}} - C'_{\text{из}})}{C'_{\text{из}} \times (C^0_{\text{из}} + C'_{\text{из}})} \quad (5)$$

где $C^0_{\text{из}}$ и $C^0_{\text{м}}$ - концентрация изобутилена и метанола в исходной смеси, соответственно, моль/л;

$(C^0_{\text{из}} - C'_{\text{из}})$ - равновесная концентрация МТБЭ, моль/л;

$(C^0_{\text{м}} - C^0_{\text{из}} + C'_{\text{из}})$ - равновесная концентрация метанола, моль/л.

Использование C_4 -фракции с содержанием изобутилена примерно 30 % масс, позволяет проводить процесс синтеза МТБЭ при мольном избытке метанола. Расчеты равновесного состояния, проведенные для C_4 -фракций с содержанием около 30 % масс, изобутилена, показали, что мольный избыток метанола можно поддерживать равным 1,075:1. Следует отметить, что увеличение мольного избытка метанола ведет к увеличению степени превращения изобутилена, однако, в не очень высокой степени. Для исходной C_4 -фракции с содержанием изобутилена 30% масс, увеличение мольного

избытка метанола от 1 до 1,075 повышает степень превращения от 92,77 до 95,55 % при 60 °С, то есть менее, чем на 3 %. [6].

Более сильное влияние на конверсию исходных реагентов оказывает температура. При мольном избытке метанола 1,075 снижение температуры от 90 до 50 °С повышает степень превращения от 87,95 до 97,07 % (более, чем на 9 %). Поэтому температуру лучше всего поддерживать ниже 70 °С.

Нормы технологического режима [9], а также последствия их несоблюдения, перечислены в таблице 1.

Таблица 1 - Нормы технологического режима и аналитического контроля процесса смешивания сырья, синтеза МТБЭ, ректификации, отмывки от метанола, взаимосвязь параметров технологического режима на различных участках технологической цепочки

Наименование параметра	Норма	Обоснование границ регулирования параметров	Взаимосвязь параметров технологического режима
1	2	3	4
Узел приема сырья – Е-101			
Массовая доля изобутилена во фракции подаваемой реактора 106	Не более 45 %	Данный диапазон позволяет выдерживать нормируемое значение температур циркуляционного конденсата через Р-106	При повышении концентрации происходит неконтролируемое выделение тепла реакции синтеза МТБЭ, перегрев реакционной зоны, смещение равновесия реакции синтеза МТБЭ

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Массовая доля ТМК во фракции С₄, подаваемой в реактора 106</p>	<p>Не более 0,1%</p>	<p>Данный диапазон позволяет выдерживать нормируемое значение температур циркуляционного конденсата через Р-106, содержание ТМК в товарном МТБЭ</p>	<p>При повышении содержания ТМК в реакторной зоне происходит локальное повышение температуры в слое катализатора выше 100 °С, что ведет к смещению равновесия реакции синтеза МТБЭ, повышению образования побочных реакций, что ведет к повышению примесей, снижению концентрации МТБЭ в товарном МТБЭ</p>
<p>Массовая доля ацетонитрила во фракции С₄, подаваемой в реактора 106</p>	<p>Не более 0,001%</p>	<p>Данный диапазон позволяет выдерживать активность катализатора в рабочих значениях</p>	<p>При повышении содержания ацетонитрила в шихте, происходит ускорение дезактивации катализатора (снижение ПСОЕ) в следствии реакции ацетонитрила с кислотной составляющей катализатора, образованию солей угольной кислоты, которая забивает внутренни оборудования</p>
<p>Массовая доля влаги во фракции С₄, подаваемой в реактора 106</p>	<p>Отсутствие</p>	<p>Отсутствие влаги позволяет снизить образование ТМК в реакционной массе</p>	<p>При наличии влаги в шихте происходит локальное повышение температуры в реакционной зоне, ускорению побочной реакции образования ТМК</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Массовая доля влаги в метаноле, подаваемой в реактора 106</p>	<p>Не более 0,05%</p>	<p>Отсутствие влаги позволяет снизить образование ТМК в реакционной массе</p>	<p>При наличии влаги в шихте происходит локальное повышение температуры в реакционной зоне, ускорению побочной реакции образования ТМК</p>
<p>Узел синтеза МТБЭ</p>			
<p>Расход метанола, подаваемого на осушку катализатора в реактор 106</p>	<p>1÷3 т/ч</p>	<p>Данный диапазон установлен для выдерживания оптимального режима в колонне 128/1,2</p>	<p>При расходе метанола менее 1,0 т/ч происходит увеличение времени на осушку катализатора. При расходе метанола более 3,0 т/ч происходит ускорение процесса осушки катализатора, но при этом увеличивается нагрузка на К-128/1,2 выше расчетного значения. Это ведет к нарушению таких параметров, как содержание метанола в фузельной воде (отсутствие возможности сброса излишней воды в ХЗК) и завышению влаги в метаноле-возврате (повышение влаги в метаноле, подаваемого в реактора 106).</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Температура в реакторе 106 во время осушки катализатора</p>	<p>20 ÷ 60 °С</p>	<p>Данная граница позволяет выдерживать нормируемое значение температурного режима в К-128/1</p>	<p>При снижении температуры промывного метанола ниже 20 °С происходит снижение температуры питания К-1128/1, что ведет к увеличению подачи пара в Кип-129, снижению энергоэффективности работы установки. При увеличении температуры выше 60.°С происходит ускорение процесса дегидратации метанола в слое катализатора, снижению скорости процесса осушки.</p>
<p>Содержание массовой доли воды в промывном метаноле (подготовка свежего катализатора к работе) после осушки катализатора</p>	<p>Не более 2,0%</p>	<p>Данная граница позволяет контролировать образование ТМК в реакторной зоне после пуска реактора в работу</p>	<p>Превышение влаги ведет к повышенному содержанию ТМК в реакционной массе, что приведет к повышению содержания спиртов в товарном МТБЭ выше регламентных значений.</p>
<p>рН в промывном метаноле (подготовка свежего катализатора к работе) после осушки катализатора</p>	<p>7 ÷ 9</p>	<p>Данная граница позволяет контролировать рН фузельной воды в К-128/1,2</p>	<p>Низкий рН приведет к образованию кислотной среды в К-128/1,2, что приведет к коррозии металла. Высокий рН говорит о завышенной подачи раствора щелочи, что приведет к забивке солями внутренних устройств оборудования на блоке «Отмывка»</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Давление на входе в реактор 106</p>	<p>8,0 ÷ 13,0 кгс/см²</p>	<p>Данная граница позволяет выдерживать высокую конверсию изобутилена, и выдерживанию всех компонентов реакции в жидком состоянии</p>	<p>При снижении давления ниже 8,0 кгс/см² происходит образование газовой фазы фракции С4, снижению контакта изобутилена и метанола, что ведет к снижению конверсии изобутилена. При увеличении давления выше 13,0 кгс/см² происходит увеличение температуры в реакционной зоне, что ведет к смещению равновесия реакции синтеза вправо, увеличению скорости побочных реакций, появлению локальных зон высокой температуры, что ведет к закоксовыванию катализатора.</p>
<p>Массовая доля метанола в реакционной смеси после реактора</p>	<p>Не более 3,0%</p>	<p>Данная граница позволяет выдерживать оптимальный состав дистиллята в К-112 для образования азеотропной смеси</p>	<p>Завышение содержания метанола в реакционной смеси приведет к образованию азеотропной смеси метанол-МТБЭ, что приведет к снижению температуры куба К-112 и выпуску некондиционного МТБЭ с высоким содержанием спиртов и суммы углеводородов С₄+С₈. При подаче рецикла отработанной фракции С₄ в К-112 – перерасходу энергоресурсов.</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Температура шихты перед подачей в реактора 106 после теплообменника 105</p>	<p>20 ÷ 60 °С</p>	<p>Данная граница позволяет выдерживать равновесное течение реакции синтеза МТБЭ</p>	<p>При снижении температуры шихты ниже 20 °С происходит замедление реакции синтеза МТБЭ, что ведет к увеличению проскока изобутилена и метанола, снижению селективности изобутилена и уменьшению выработки МТБЭ</p> <p>При увеличении температуры выше 60 °С происходит ускорение реакции как синтеза МТБЭ, так и побочных реакций. Ускорение реакции ведет к неконтролируемому повышению температуры в реакционной зоне. Реакция синтеза МТБЭ является обратимой и ускорение реакции приведет к обратному эффекту – разложению МТБЭ на составляющие в нижней крышке реактора. Также длительное повышение температуры в реакционной зоне выше 100 °С приведет к коксованию катализатора в трубках и как следствие забивка трубного пучка Р-106.</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Расход шихты в реактор 106</p>	<p>6 ÷ 25 т/ч</p>	<p>Данная граница позволяет выдерживать оптимальную объемную скорость шихты через реакционную зону</p>	<p>При снижении расхода шихты ниже 6,0 т/ч происходит снижение объемной скорости через слой катализатора, увеличению обратной реакции синтеза МТБЭ в нижней части реактора, перерасходу сырья и снижению выработки МТБЭ.</p> <p>При повышении расхода шихты выше 25 т/ч происходит увеличение объемной скорости через слой катализатора, что снижает время реакции в слое катализатора, происходит снижение конверсии изобутилена, увеличение проскока изобутилена и метанола на выходе из реактора 106, перерасходу сырья, снижению выработки МТБЭ.</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Температура конденсата, подаваемого в межтрубное пространство реактора 106</p>	<p>$40 \div 65$ °С</p>	<p>Данная граница позволяет выдерживать температурный режим в реакторе 106</p>	<p>Снижение температуры приведет к снижению температуры в зоне реакции, что сместит равновесие реакции влево, замедлит скорость реакции, что приведет к снижению конверсии изобутилена, перерасходу сырья, снижению выработки МТБЭ.</p> <p>Завышение температуры приведет к неконтролируемому повышению температуры в реакционной зоне, что приведет к смещению равновесия реакции синтеза вправо, обратной реакции синтеза – разложение МТБЭ на составляющие компоненты, снижению конверсии, коксованию катализатора, забивке трубного пучка реактора.</p>
<p>Перепад температур на входе и выходе конденсата в межтрубное пространство реактора 106</p>	<p>$1 \div 12$ °С</p>	<p>Данная граница позволяет выдерживать оптимальный температурный режим в реакторе 106</p>	<p>Снижение температуры указывает на вялое протекание реакции, высокий расход циркуляционного конденсата, что ведет к перерасходу энергоресурсов.</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>ПСОЕ (полная статическая обменная емкость) катализатора</p>	<p>Не менее 4,7 мг*моль/г</p>	<p>Данная граница позволяет поддерживать высокую конверсию изобутилена</p>	<p>При снижении ПСОЕ катализатора происходит снижение конверсии изобутилена, что ведет к перерасходу сырья, снижению выработки МТБЭ</p>
<p>Разделение реакционной смеси синтеза МТБЭ – К-112</p>			
<p>Температура куба колонны 112</p>	<p>120 ÷ 140 0С</p>	<p>Данный диапазон температур позволяет выдерживать состав товарного МТБЭ в регламентных значениях</p>	<p>При снижении температуры куба К-112 происходит снижение точки равновесия на нижние ректификационные тарелки, что ведет к повышению содержания метанола и фракции С₄ в кубе К-112. При увеличении температуры куба К-112, точка равновесия ректификационных тарелок поднимается вверх по колонне, что приведет к повышению содержания МТБЭ в дистилляте К-112, увеличению флегмового числа, происходит повышение давления и сработает блокировка.</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Уровень в кубе колонны 112	20 ÷ 80 % шкалы прибора	Данный диапазон позволяет наиболее эффективно работать Кип-113	<p>При снижении уровня ниже границы, происходит снижение уровня в Кип-113 жидкой фазы, что ведет к перегреву кубовой жидкости К-112, повышению давления и температуры в К-112 выше регламентного значения.</p> <p>Завышение уровня ведет к 100% заполнению Кип-113, заливу глухой тарелки К-112, прекращению циркуляции кубовой жидкости (МТБЭ) через Кип-113, снижению температуры в кубе К-112, выпуску некондиционного МТБЭ</p>
Температура верха колонны 112	40 ÷ 60 °С	Данный диапазон позволяет выдерживать оптимальный тепловой баланс К-112	<p>При снижении температуры верха К-112 ниже 40 °С, происходит смещение точки равновесия в нижнюю часть К-112, что приведет к повышению содержания метанола и углеводорода С₄ в товарном МТБЭ.</p> <p>При повышении температуры выше 60 °С происходит смещение точки равновесия в верхнюю часть К-112, что приведет к повышению МТБЭ в дистилляте К-112, перерасходу энергоресурсов.</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Давление верха колонны 112	4,5 ÷ 6,0 кгс/см ²	Данный диапазон позволяет вести качественную ректификацию МТБЭ, бесперебойную работу Н-116	При снижении давления ниже 4,5 кгс/см ² происходит «вскипание» углеводородов в Е-115, образованию вкраплений газовой фазы на всасе Н-116, что приведет к его поломке. Повышение давления выше 6,0 кгс/см ² приведет к повышению температуры в К-112 и срабатыванию ППК и блокировки.
Флегмовое число колонны 112	0,3 ÷ 1,0	Данный диапазон установлен для выдерживания тяжелокипящего МТБЭ в дистилляте К-112 не более 0,1%	При ФЧ менее 0,3 повышается содержание МТБЭ в дистилляте выше нормируемого значения. При ФЧ более 1,0 повышается расход пара для обогрева колонны, что экономически необоснованно.
Содержание МТБЭ в азеотропной смеси К-112	Не более 0,1%	Данное значение позволяет выдерживать содержание МТБЭ в отработанном ББФ не более 0,1%	При повышении данного значения происходит увеличение содержания МТБЭ в ББФ, что дестабилизирует работу К-107 в отд. И-3, что ведет к дезактивации катализатора на БК-2
Содержание в кубовом продукте К-112 (товарный МТБЭ): МТБЭ Суммы спиртов Суммы у/в С ₄ + С ₈	Не менее 98% Не более 1,5% Не более 1,5%	ТУ на товарный МТБЭ	Выпуск некондиционного МТБЭ, недопоставка товарного МТБЭ потребителю, штрафные санкции предприятию.

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Узел отмывки отработанных углеводородов от метанола - К-120			
Температура углеводородной смеси на входе в колонну 120	20 ÷ 35 °С	Данный диапазон температур позволяет выдерживать оптимальную температуру для процесса разделения метанольной воды и углеводородов С ₄	При снижении температуры ниже 20 °С происходит увеличение плотности углеводородов С ₄ , что приведет к увеличению содержания углеводородов С ₄ в кубе К-120 и попаданию низкокипящих углеводородов в К-128/2, увеличению в ней давления и срабатыванию блокировки. При повышении температуры происходит увеличение давления в К-120, увеличению скорости подъема по тарелкам углеводородов С ₄ , снижению массообменных процессов на тарелках, проскоку влаги по верху К-120 и увеличению содержания влаги в отработанной фракции С ₄ , что приведет к дезактивации катализатора на установках БК-2, производстве ДВМ
Давление в кубе колонны 120	Не более 6,0 кгс/см ²	Данный диапазон давления позволяет выдерживать параметры работы К-112 согласно паспорта сосуда	Повышение давления приведет к срабатыванию ППК

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p>Температура фузельной воды подаваемой в колонну 120</p>	<p>Не более 35 °С</p>	<p>Данный диапазон температур позволяет выдерживать оптимальную температуру для процесса разделения метанольной воды и углеводородов С₄</p>	<p>При повышении температуры происходит увеличение давления в К-120, увеличению скорости подъема по тарелкам углеводородов С₄, снижению массообменных процессов на тарелках, проскоку влаги по верху К-120 и увеличению содержания влаги в отработанной фракции С₄, что приведет к дезактивации катализатора на установках БК-2, производстве ДВМ</p>
<p>Соотношение вода : углеводороды в колонне 120</p>	<p>(0,15÷0,45) : 1,0 т/т</p>	<p>Данный диапазон позволяет вести оптимальное соотношение расхода энергоресурсов к качеству отработанной фракции С₄</p>	<p>Снижение подачи фузельной воды в К-120 приведет к увеличению метанола в верхней части К-120 и увеличению содержания метанола в отработанной фракции С₄, что приведет к дезактивации катализатора на уст БК-2 Увеличение подачи фузельной воды в К-120 приведет к увеличению расхода циркуляции фузельной воды через К-128/1, что приведет к необоснованному увеличению подачи пара в Кип-129</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Уровень раздела фаз в колонне 120 (верх колонны)	Не более 75 % шкалы прибора	Данный диапазон позволяет выдерживать содержание влаги в отработанной фракции С ₄ не более 0,1%	Повышение уровня в К-120 приведет к увеличению содержания влаги в отработанной фракции С ₄ , что приведет к дезактивации катализатора на установках БК-2, производстве ДВМ
Содержание в отработанной фракции С ₄ МТБЭ Метанола при работе на ИИФ Метанола при работе на БИФ Влаги	Не более 0,1% Не более 0,003% Не более 0,1% Отсутствие	Выдерживание состава отработанной фракции С ₄ в данных значениях позволяет стабильно работать взаимосвязанным установкам	Повышение данных значений приведет к дезактивации катализатора на установках БК-2, производстве ДВМ
Узел выделения метанола из промывной воды - К-128/1,2			
Давление в кубе колонны 128/І	Не более 0,6 кгс/см ²	Данный диапазон позволяет выдерживать оптимальный режим ректификации метанола	Повышение давления ведет к повышению температур по обоим колоннам 128/1,2, что приведет к увеличению содержания влаги в дистилляте К-128/2
Давление верха колонны 128/ІІ	Не более 0,4 кгс/см ²	Данный диапазон позволяет вести качественную ректификацию метанола	Повышение давления приведет к повышению температурного режима К-128/1,2 и срабатыванию ППК и блокировки.
Флегмовое число колонны 128/ІІ	5 ÷ 15	Данный диапазон установлен для выдерживания тяжелокипящей воды в дистилляте К-128/2 не более 0,25%	При ФЧ менее 5,0 повышается содержание влаги в дистилляте выше нормируемого значения. При ФЧ более 15 повышается расход пара для обогрева колонны, что экономически необоснованно.

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Температура в кубе колонны 128/І	100 ÷ 110 °С	Данный диапазон позволяет выдерживать оптимальный режим ректификации метанола	При снижении температуры происходит увеличение содержания метанола в фузельной воде подаваемой в К-120, увеличению содержания метанола в отработанной фракции С4. При увеличении температуры происходит увеличение температуры верха К-128/2, увеличение расхода флегмы в К-128/2 и необоснованному увеличению энергоресурсов. Увеличение температурного режима по К-128/1,2 приведет к увеличению давлений в системе и срабатыванию блокировки.
Содержание влаги в метаноле-возврате с верха колонны 128/ІІ	Не более 0,25%	Данный диапазон значения позволяет выдерживать содержание влаги в метаноле, подаваемого на реакцию синтеза МТБЭ не более 0,05 %	Превышение содержания влаги в метаноле-возврате приведет повышению содержания влаги в шихте, подаваемой в реактора 106, что приведет увеличенному содержанию ТМК в товарном МТБЭ

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Уровень в кубе колонны 128/1	30 ÷ 75 % шкалы прибора	Данный диапазон позволяет наиболее эффективно работать Кип-129	При снижении уровня ниже границы, происходит снижение уровня в Кип-129 жидкой фазы, что ведет к перегреву кубовой жидкости К-128/1, повышению давления и температуры в К-128/1,2 выше регламентного значения. Срабатыванию блокировки – останов Н-134. Завышение уровня ведет к 100% заполнению Кип-129, заливу глухой тарелки К-128/1, прекращению циркуляции кубовой жидкости К-128/1 через Кип-129, снижению температуры в кубе К-128/1, повышению содержания метанола в фузельной воде, подаваемой в К120.
Содержание метанола в фузельной воде К-128/1 (куб К-128/1)	Не более 0,3%	Данный диапазон значения позволяет выдерживать содержание метанола в отработанной фракции С ⁴ не более 0,1%	Превышение содержания метанола в фузельной воде приведет повышению содержания метанола в отработанной фракции С ⁴ выше регламентных значений и дезактивации катализатора на установке БК-2

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Температура верха колонны 128/II	64 – 72 °С	Данный диапазон позволяет выдерживать оптимальный тепловой баланс К-128/1,2	При снижении температуры верха К-128/2 ниже 64 °С, происходит смещение точки равновесия в нижнюю часть К-128/1, что приведет к повышению содержания метанола в фузельной воде, подаваемой в К-120 При повышении температуры выше 72 °С происходит смещение точки равновесия в верхнюю часть К-128/2, что приведет к повышению влаги в дистилляте К-128/2, увеличению подачи флегмы в К-128/2, перерасходу энергоресурсов.

Как видно из данных в этой таблице, нарушение норм технологического режима может приводить к различным неблагоприятным последствиям для оборудования и продукта, иногда не всегда очевидным.

1.4 Узел ректификации и выделения МТБЭ из реакторной массы

В химической, нефтяной и пищевой промышленности в процессе производства различных веществ обычно получают многокомпонентные смеси, где целевой продукт реакции смешан с продуктами побочных реакций, непрореагировавшим сырьём и посторонними примесями, которые могут содержаться в исходном сырье. В качестве средства разделения подобных двух- и более компонентных смесей повсеместно распространен процесс ректификации, реализуемый посредством множества разнообразных

технологий и аппаратного оформления. Сущность процесса заключается в разделении жидких растворов смесей летучих жидкостей, растворимых друг в друге, за счёт разных температур кипения [2].

«Наиболее частым примером аппаратного оформления являются аппараты колонного типа - цилиндрические вертикальные сосуды постоянного или переменного сечения, оснащенные внутренними тепло - и массообменными устройствами (тарелками или насадкой), а также вспомогательными узлами (ввода жидкости и пара, распределителями жидкости и пара, аккумуляторными устройствами для сбора жидкости, устройствами, обеспечивающими проведение технологического процесса, например, ректификации» [5].

Рассмотрим типовой процесс ректификации на примере узла выделения установки синтеза МТБЭ ООО «Тольяттикаучук», представленном на рисунке 9.

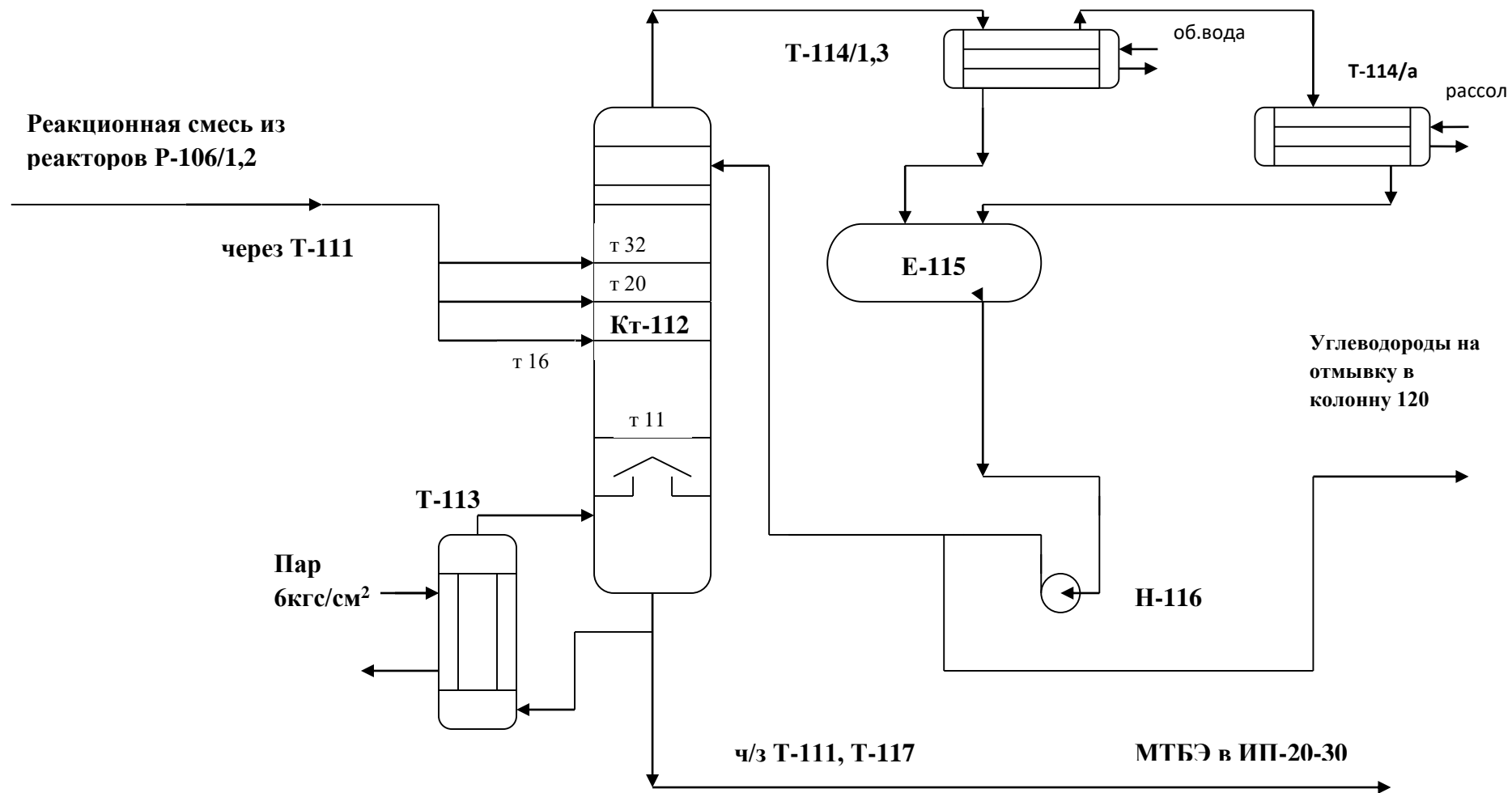


Рисунок 9 - Процесс ректификации на примере узла выделения установки синтеза МТБЭ ООО «Тольяттикаучук»

Для непрерывного проведения процесса ректификации необходимо, чтобы поступающая на разделение смесь соприкасалась со встречным потоком пара с несколько большей концентрацией высококипящего компонента, чем в жидкой смеси. Поэтому исходную смесь подают в то место ректификационной колонны, которое соответствует данному условию. Место ввода исходной смеси, нагретой [20] в рекуператоре 111, называют тарелкой питания или питательной тарелкой. Положение тарелки питания или ввода исходной смеси специально рассчитывается. Тарелка питания делит колонну на две части: верхнюю - укрепляющую и нижнюю - исчерпывающую. В укрепляющей части происходит обогащение поднимающихся паров низкокипящим компонентом, а в исчерпывающей - удаление низкокипящего компонента. Поток пара, поднимающегося по ректификационной колонне, поддерживается испарением части кубовой жидкости в кипятильнике 113, а поток жидкости, текущей по колонне вниз, - возвратом части флегмы, образующейся при конденсации выходящих из колонны паров в дефлегматоре 114, 114а.

Отношение количества флегмы, отнесенное к количеству отбираемого дистиллята, называется флегмовым числом. Понятие о флегмовом числе введено для удобства анализа и расчета процесса ректификации.

К достоинствам непрерывной ректификации относятся высокая производительность, однородность получаемого продукта, легкость автоматизации, возможность рекуперации теплоты [21].

При непрерывной ректификации многокомпонентных смесей в установке должна быть не одна колонна, а больше, так как в одной колонне можно разделить смесь только на два продукта. В общем случае число колонн N равно числу компонентов разделяемой K смеси минус 1,

$$\text{т. е. } N = K - 1.$$

«Например, для разделения трехкомпонентной смеси возможны два варианта организации процесса. По первому варианту два наиболее летучих компонента $A + B$ переходят в дистиллят, высококипящий компонент C

остается в кубовом остатке, а смесь А + В переходит в другую колонну на разделение. По второму варианту в кубовом остатке остается смесь компонента В+С, который направляется в другую колонну на разделение. Таким образом, все последующие колонны при многокомпонентной ректификации также должны состоять из двух частей - укрепляющей и исчерпывающей» [18].

«Для увеличения поверхности фазового контакта в насадочных ректификационных колоннах часто применяют фасонную насадку с большей удельной поверхностью и свободным объемом. Основной отличительной особенностью ректификационных колонн является то, что для проведения процесса ректификации они должны быть снабжены соответствующим теплообменным оборудованием: кипятильником подогревателем, конденсатором-дефлегматором, холодильниками дистиллята и кубового остатка. Обычно дефлегматор устанавливают выше верха колонны, для того чтобы флегма стекала в колонну самотеком. Если высота колонны велика, то для удобства ее обслуживания и снижения высоты здания дефлегматор устанавливают ниже верха колонны. В этом случае необходима установка дополнительного насоса. Иногда дефлегматор встраивают в верху колонны. При этом из колонны выходят пары в количестве, равном количеству дистиллята» [19].

Для обеспечения образования восходящего по колонне потока пара используют различные по устройству кипятильники, которые встраивают внутрь колонны или делают выносными. Последний вариант встречается чаще, так как в этом случае облегчается ремонт, обслуживание и замена кипятильника. Такие кипятильники обычно устанавливают ниже колонны для улучшения естественной циркуляции кубовой жидкости [20].

Нормы технологического режима колонны Кт-112 установки ИП-3-4 согласно ТР-19-07 по таблице 2.

Таблица 2 - Нормы технологического режима колонны КТ-112

Наименование	КТ-112
Давление верха колонны КТ-112	4,5-6,0 кгс/см ²
Температура куба колонны КТ-112	120-140 ⁰ С
Уровень в кубе колонны КТ-112	20-80% прибора шкалы
Температура верха колонны КТ-112	40-60 ⁰ С
Флегмовое число колонны КТ-112	0,3-1,0
Массовая доля МТБЭ в дистилляте КТ-112	не более 0,1
Массовая доля изобутилена в дистилляте КТ-112	не нормируется
Массовая доля метанола в дистилляте КТ-112	не нормируется
Массовая доля С ₄ и димеров изобутилена (С ₈) в кубе колонны КТ-112	не более 1,5%масс.
Массовая доля МТБЭ в кубе колонны КТ-112	не менее 98,0%масс
Массовая доля спиртов в кубе колонны КТ-112; (в том числе метанола)	не более 1,5%масс. (не более 0,5%масс.)
Массовая доля влаги в кубе колонны КТ-112	не более 0,1%масс.

КТ-112 - ректификационная колонна предназначена для извлечения азеотропа С₄ - метанол из реакционной массы синтеза и выделения товарного МТБЭ.

Характеристика колонны:

Диаметр, мм	2000
Высота цилиндрической части, мм	30000
Количество тарелок, шт	48
Тарелки - колпачковые, одна тарелка глухая	
Расстояние между тарелками, мм	400
Расчетное давление, кгс/см ²	10,0

1.5 Расчет материального баланса установки

Как следует из закона сохранения материи, масса веществ, поступающих в какую-либо систему, равна массе веществ, покидающих эту систему, независимо от того, какие физические или химические превращения они претерпевают [2].

В нефтехимических процессах общее количество поступающих на переработку или реакцию сырья и реагентов равно суммарному количеству полученных продуктов переработки/реакции. В массе своей нефтехимические процессы являются непрерывными, и для таких уравнения материального баланса принято составлять для ежечасного прихода и расхода веществ по формуле 6:

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G_{\text{кон}} \quad (6)$$

где: $\sum G_{\text{нач}}$, $\sum G_{\text{кон}}$ - суммарное количество веществ, поступающих в систему и покидающих ее, соответственно, кг/час по формуле 7,8,9:

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G_{\text{кон}}, \quad (7)$$

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G_{1\text{нач}} + \sum G_{2\text{нач}} + \sum G_{i\text{нач}}, \quad (8)$$

$$\sum G_{\text{кон}} = \sum G_{1\text{кон}} + \sum G_{2\text{кон}} + \sum G_{i\text{кон}} \quad (9)$$

Материальный баланс может быть составлен и для отдельных компонентов системы. Например, в системе, где не происходит химических превращений, вроде процессов ректификации и/или абсорбции, баланс должен соблюдаться по каждому компоненту по формуле 10:

$$\sum G_{iнач} \cdot X_{iнач} = G_{iкон} \cdot X_{iкон}, \quad (10)$$

где: $G_{iнач}$, $G_{iкон}$ - количество i -го компонента в исходном сырье и в потоках, выводимых из системы, соответственно;

$x_{iнач}$, $x_{iкон}$ - массовая концентрация компонента в исходном сырье и потоках, выводимых из системы, соответственно.

Материальный баланс при технических расчетах составляют для установки в целом или для отдельного аппарата.

В процессах производства нефтехимических продуктов неизбежны потери. Например, механические потери из-за неплотностей оборудования (насосов, компрессоров, аппаратов и трубопроводов в местах фланцевых соединений) и технологические потери, следующие из эффективности на стадии разделения.

Если учитывать механические потери, материальный баланс можно представить уравнением по формуле 11, 12:

$$\sum G_{нач} = \sum G'_{кон} + \sum G_{пот}, \quad (11)$$

$$\text{где: } G'_{кон} = G_{кон} - G_{пот}. \quad (12)$$

где $G_{пот}$ - механические потери.

В уравнении $G'_{кон}$ включает и ту часть целевого продукта, которая теряется при извлечении его из продуктов реакции, поскольку ее учитывают в составе побочных продуктов.

При составлении материальных балансов учитывают все производственные потери, поэтому количество поступающих на установку сырья и реагентов больше, чем это необходимо для получения заданного количества продукта в теории.

Основные показатели химических процессов:

Массовая доля компонента смеси (для жидких и твердых смесей) - отношение массы компонента, содержащегося в смеси, к общей массе смеси по формуле 13:

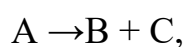
$$w = \frac{m_i}{m} \quad (13)$$

Объемная доля компонента смеси (для газовых смесей) - отношение объема компонента, содержащегося в смеси, к общему объему смеси по формуле 14:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \quad (14)$$

Конверсия исходного сырья - количество превращенного сырья (компонента) отнесенное к общему количеству сырья, выраженное в процентах. Конверсия показывает, какая часть от поданного в процесс количества вещества вступила в реакцию.

Рассмотрим простейшую реакцию:



где В - целевой продукт.

Пусть количество компонента А в сырье равно G_A^H , в продуктах реакции G_A^K (кг/час). Тогда конверсию компонента А (в %) можно выразить следующим образом по формуле 15:

$$K = (G_A^H - G_A^K) / G_A^H \cdot 100 \quad (15)$$

Конверсия характеризует степень превращения сырья в целевые и

побочные продукты.

Выход целевого продукта в расчете на израсходованное сырье — количество целевого продукта, отнесенное к израсходованному сырью, выраженное в %.

Если количество целевого продукта обозначить G_B (кг/ч) выход продукта (ВП) в расчете на израсходованное сырье G_A^K составит по формуле 16:

$$\text{ВП} = G_B / G_A^K \cdot 100 \quad (16)$$

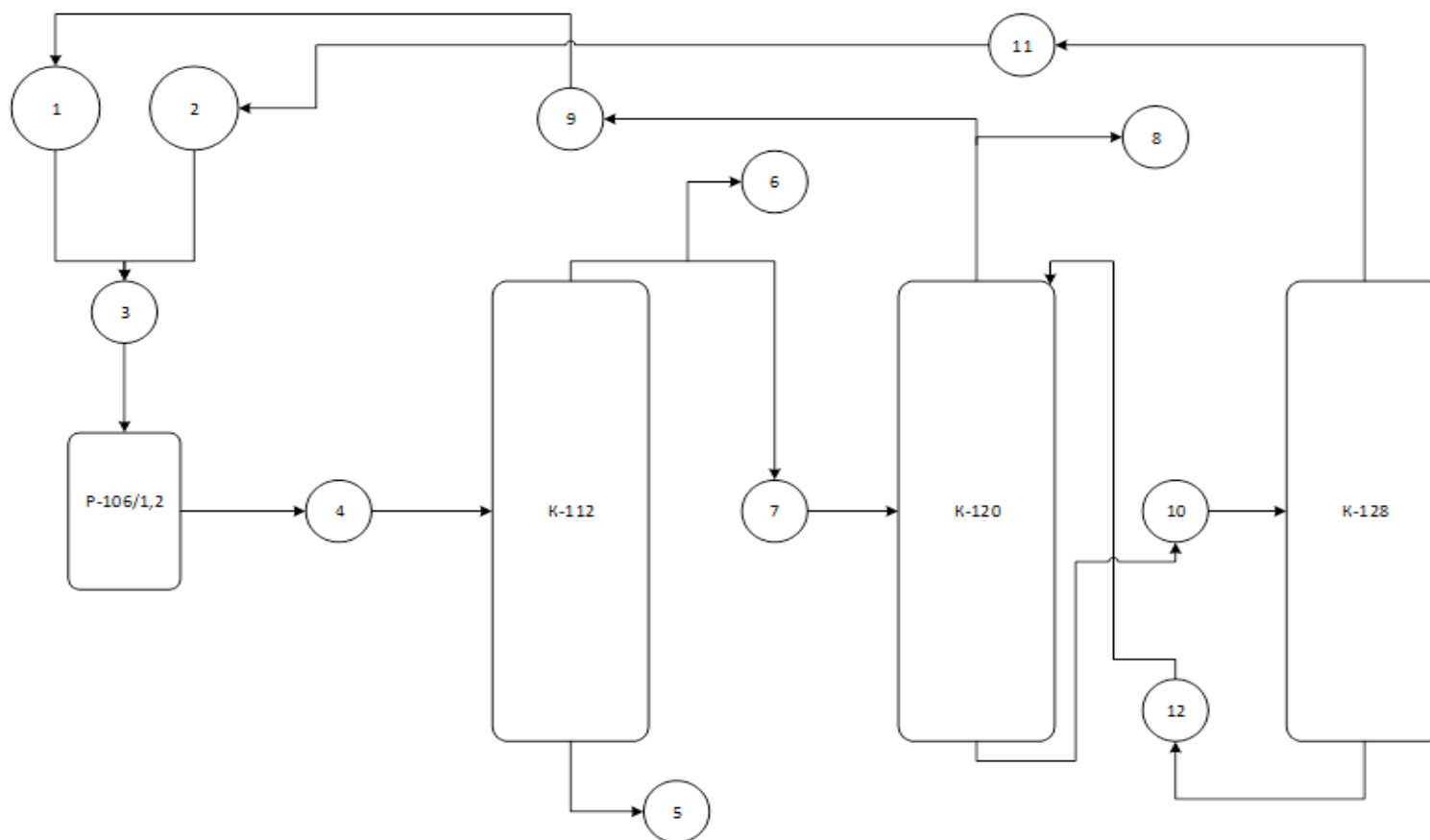
Выход - отношение количества полученного целевого компонента к общему количеству сырья, поступившего в реакцию.

Расходный коэффициент - расход сырья на получение одной тонны целевого продукта.

Расходный коэффициент рассчитывают на основании:

- стехиометрического расхода сырья на реакцию (или реакции);
- потерь сырья и продуктов (технологических, механических).

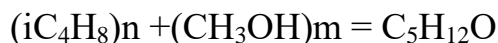
Схема материальных потоков представлена на рисунке 3.



1 - Метанол; 2 – БИФ; 3 - Шихта (БИФ+ Метанол) на синтез в реактор 106; 4 – Реакционная смесь на ректификацию в колонну 112; 5- Товарный МТБЭ в отделение ИП-20-30; 6 - Отдувки на факел; 7 - Углеводороды на отмывку от метанола в колонну 120, 8 – Отработанная фракция С₄- на рецикл в Е-101; 9 – Отработанная фракция С₄- на рецикл в Е-101; 10 - Промывная вода на отгонку от метанола; 11 – Метанол возврат в Е-103; 12 – Фузельная вода на отмывку метанола.

Рисунок 10 – Схема материальных потоков УС МТБЭ ООО «Тольяттикаучук»

Расчет молекулярного веса молекулы МТБЭ при неопределенности 1.75 % мольных - это значит, что в 88 молях МТБЭ содержится 63,64% моля изобутилена и 36,36% моля метанола; молекулярный вес изобутилена – 56, метанола – 32:



$$63,64 \cdot 56 + 36,36 \cdot 32 = 3563,84 + 1163,54 = 4727,38 \text{ кг весит 88 молей МТБЭ,}$$

$$4727,38 \cdot 1000 / 880 = 5372,02 \text{ кг весит 100 молей МТБЭ,}$$

$$\text{где } 5372,02 \cdot 63,64\% = 3418,76 \text{ кг изобутилена}$$

$$5372,02 \cdot 36,36\% = 1936,9 \text{ кг метанола}$$

$$X + Y = 1000 \text{ кг}$$

$$X = 3418,76 \cdot 1000 / 5372,02 = 636,4 \text{ кг}$$

$$Y = 1936,9 \cdot 1000 / 5372,02 = 363,6 \text{ кг}$$

Расход на 1 тонну МТБЭ составляет:

Расход изобутилена – 636,4 кг

Расход метанола – 363,6 кг

Потери в производстве МТБЭ:

Технологические потери:

– потери изобутилена и метанола с отдувками на стадии ректификации МТБЭ (К-112):

–

$$П_1 = G \cdot X / 100, \quad (16)$$

где G- расход отдувок в кг/час; X - содержание изобутилена, метанола в отдувках, % мас.

Потери изобутилена, метанола с кубовым продуктом на склад по формуле 17:

$$П_2 = G \cdot X / 100, \quad (17)$$

где G-вывод кубового продукта на склад в кг/час;

X - содержание изобутилена, изопрена в кубовом продукте, % мас.

Механические потери изобутилена, метанола принимаем примерно за 1%.

Сумма потерь изобутилена, метанола, кг/час по формуле 18:

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2, \quad (18)$$

Сумма потерь в расчете на одну тонну МТБЭ по формуле 19:

$$\Pi_T = \Pi/G, \quad (19)$$

где: G - выработка БК в кг/час, Π - сумма потерь.

Расход изобутилена, метанола с учетом технологических потерь на 1 т МТБЭ, кг по формуле 20:

$$P = 1000 + \Pi_T, \quad (20)$$

где 1000 – масса по стехиометрии, Π_T – сумма потерь.

При составлении материального баланса оптимально придерживаться следующего порядка:

- составление схемы материальных потоков;
- выполнение расчетов.

Схема материальных потоков должна быть подробно составлена. На схеме стадии технологического процесса изображают в виде квадратов, а все материальные потоки в виде линий со стрелками. На схеме должны быть нанесены все без исключения линии материальных потоков, как основных, так и вспомогательных. Линии следует охарактеризовать, указав известные данные о составах и величинах потоков, а также температурные условия и давление. Когда все это представлено на схеме, легко установить, какие недостающие величины подлежат определению расчетным путем. Расчет

сырья начинается с конечной стадии процесса.

Материальный баланс непрерывного производства рассчитывается на часовую выработку продукта.

Цель материального расчета - определение расхода сырья и вспомогательных материалов для обеспечения заданной производительности по целевому продукту.

На основе схемы материальных потоков и выполненного материального расчета можно проводить технологические расчеты, определить расходные коэффициенты, необходимые для калькуляции себестоимости получаемого продукта, оценить экономическую эффективность процесса, наметить пути его дальнейшего совершенствования.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, конверсию, потери сырья и готового продукта на всех стадиях производства.

Материальный баланс составляется в период стабильной работы производства: на начальный и конечный момент все параметры должны быть на одном уровне, количество продукта во всех аппаратах должно быть неизменным [7], [21], [19].

Материальный баланс установки синтеза МТБЭ представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Материальный баланс УС МТБЭ ООО «Гольяттикаучук»

Материальные потоки единица измерения	1 метанол со склада		2 БИФ со склада		3 шихта		4 реакц. смесь		5 МТБЭ на склад		6 отдувки	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Компоненты												
Пропан	-	-	2,28	0,14	10,82	0,4	2,95	0,11	0,1	0,01	0,2	4,0
Изобутан	-	-	83,26	5,12	213,85	7,96	148,09	5,51	-	-	0,375	7,5
н-бутан	-	-	93,3	5,74	492,58	18,33	270,65	10,07	-	-	0,35	7,0
Изобутилен	-	-	1117,1	68,7	684,38	25,46	25,26	0,94	-	-	0,35	7,0
н-бутилен	-	-	329,45	20,26	885,21	32,93	900,63	33,51	-	-	1,23	24,5
Метанол	364,49	99,86	0,45	0,028	406,55	15,13	51	1,9	4,1	0,41	-	-
Вода	0,04	0,01	0,02	0,001	0,27	0,01	-	сл.	0,01	0,01	-	-
МТБЭ	0,07	0,02	-	-	-	-	1287,12	47,89	994,1	99,41	сл.	0,01
ТМК	-	-	-	-	-	-	1,34	0,05	1,3	0,13	-	-
Димеры	-	-	-	-	-	-	0,27	0,01	0,1	0,01	-	-
Прочие	0,4	0,11	0,179	0,011	-	-	0,27	0,01	0,3	0,03	2,5	5,0
Всего	365,0	100	1626,1	100	2687,65	100	2687,65	100	1000	100	4,0	100

Продолжение таблицы 3

Материальные потоки единица измерения	7 верх К-112 на отмывку		8 отраб. фр. в Д-1		9 рецикл С4		10 метанольная вода		11 метанол-возврат		12 фузельная вода		
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	
Компоненты												-	-
Пропан	9,59	0,57	5,23	0,53	3,47	0,53	-	-	-	-	-	-	
Изобутан	252,75	15,02	145,45	14,75	96,61	14,75	0,32	0,093	0,32	1,09	-	-	
н-бутан	283,88	16,87	173,75	17,62	115,4	17,62	-	-	-	-	-	-	
Изобутилен	39,37	2,34	23,76	2,41	15,78	2,41	-	-	-	-	-	-	
н-бутилен	1042,47	61,95	637,8	64,68	423,65	64,68	-	-	-	-	-	-	
Метанол	54,52	3,24	-	-	-	-	41,66	12,18	41,66	98,88	0,06	0,02	
Вода	0,017	0,001	-	-	-	-	300,0	87,72	0,021	0,01	299,94	99,98	
МТБЭ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ТМК	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Димеры	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Прочие	0,1466	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Всего	1682,76	100	986,1	100	655,0	100	342	100	42,0	100	300	100	

Примечания:

1. Материальный баланс рассчитан на производство 1000 кг МТБЭ
2. Расход воды на отмывку возвратной С4 фракции взят из расчета соотношения вода: фр. С4 = 0,3:1,0

1.6 Энергетический баланс

Согласно технологическому регламенту ИП 3/4 УС МТБЭ нормы расхода энергоресурсов на 1 тонну МТБЭ сведены в таблицу 4.

Таблица 4 - Нормы расхода энергоресурсов на 1 тонну МТБЭ

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Единица измерения	Норма расхода	
		По проектной документации	Достигнутые на момент составления технологического регламента
Пар	Гкал	2,1	0,53
Электроэнергия	кВтч	50	35
Холод	Гкал	0,02	0,02
Вода оборотная	м ³	68,4	66
Азот	м ³	99,0	84,2
Воздух технологический	м ³	421,6	412,0

Из этой таблицы можно сделать вывод, что за время эксплуатации установки удалось добиться существенной оптимизации процесса посредством различных постепенных улучшений. И что проектировалась установка с большим потенциалом для модернизации, который до сих пор не исчерпан.

Глава 2 Опытнo-промышленные испытания на установке синтеза МТБЭ ООО «Тольяттикаучук»

2.1 Предлагаемое решение уменьшения расхода энергоресурсов на колонну выделения МТБЭ

Как известно, флегмовое число и количество потребленного в процессе получения флегмы тепла и холода прямо связаны [17].

Безусловно, перерасчет колонны и замена оборудования на более подходящее к изменившимся условиям, даст больший эффект оптимизации, однако экономическая ситуация в мире и накладывают определённые ограничения на бюджет. Поэтому мы вынуждены ограничиться уже имеющимся колонным оборудованием.

На базе установки синтеза МТБЭ ООО «Тольяттикаучук» были проведены ОПИ (опытно-промышленные испытания), целью которых было минимизировать расход энергоресурсов на колонну выделения МТБЭ из реакционной массы при работе с числом [18].

ОПИ проводились последовательно в три этапа, на каждом из которых флегмовое число снижалось с шагом 0,2, чтобы выяснить минимально возможное значение, после которого дальнейшее снижение уже нерентабельно из-за экономических потерь МТБЭ.

2.2 Методики проведения анализов исходных веществ и полученных продуктов

Анализировались пробы:

- Реакционная смесь после каждого реактора;
- Дистиллят колонны Кт-112;
- Кубовый продукт колонны Кт-112.

Анализ состава проб проводили методом газожидкостной хроматографии [2] по следующим показателям по таблице 5.

Таблица 5 - Анализ состава проб проводили методом газожидкостной хроматографии

Наименование пробы	Контролируемые показатели	Методика анализа
Реакционная смесь после каждого реактора	Содержание изобутилена, %масс.	Хроматографический, № 618
	Содержание метанола, %масс.	Хроматографический, № 618
	Содержание ТМК, %масс.	Хроматографический, № 618
	Содержание димеров, %масс.	Хроматографический, № 618
	Содержание МТБЭ, %масс.	Хроматографический, № 618
Дистиллят колонны КТ-112 от Н-116	Содержание изобутилена, %масс.	Хроматографический, № 618
	Содержание метанола, %масс.	Хроматографический, № 618
	Содержание МТБЭ, %масс.	Хроматографический, № 618
Кубовый продукт колонны КТ-112, от Н-118	Содержание углеводородов C ₄ и димеров изобутилена (C ₈), %масс.	Хроматографический, № 618
	Содержание МТБЭ, %масс.	Хроматографический, № 618
	Содержание спиртов (в том числе метанола), %масс.	Хроматографический, № 618

Кубовый продукт колонны КТ-112 после охлаждения выводится в отделение ИП-20-30.

В ходе проведения обследования фиксировали:

- Расход питания КТ-112;
- Расход флегмы на КТ-112;
- Расход дистиллята КТ-112 (в КТ-120);
- Температура верха, куба и контрольных тарелок колонны;
- Давление верха и куба;
- Общий расход пара на установку;
- Расход пара на кипятильник № 113;
- Выработка МТБЭ;
- Нагрузка по БИФ на входе в цех.

В процессе обследования изменяются:

- Расход флегмы.
- Расход пара на кипятильник Т-113.

В таблице Б.1 в приложении Б приведен расход пара на кипятильник №113 и общий расход пара в отделение ИП-3 с учетом выработки МТБЭ. В таблице 2 приведен режим работы колонны КТ-112 в период ОПИ. Данные анализа технологических потоков колонны выделения товарного МТБЭ приведены в таблице 3. В таблице 4 представлены сводные данные работы колонны КТ-112. В таблице 5 приведено расчетное содержание метанола в дистилляте КТ-112 с учетом концентрации метанола в основных потоках, поступающих в питание КТ-112.

По данным таблицы Б.1 видно, что нагрузки в питание КТ-112 были на уровне 504-553 т/сут (или от 21 до 23 т/час). Содержание изобутилена в БИФ после разбавления от Н-102 29,0-31,8%масс., в работе два реактора Р-106/1,2. [8].

2.3 Первый этап ОПИ К-112

На этапе 1 (таблица Б.2) нагрузки в питание КТ-112 были в среднем 23 т/час, расход флегмы – от 9,1 до 10,0 т/час, флегмовое число (ФЧ) от 0,63 до 0,70, в среднем 0,66.

Температура куба колонны КТ-112 от 122,0 °С до 122,5 °С (при норме ТР от 120 °С до 140 °С), давление верха в среднем 5,0 кгс/см², температура верха – от 50 °С до 51 °С (в среднем, 51 °С), температура 42 тарелки от 51 °С до 52 °С (в среднем 52 °С), температура 11 тарелки от 70 °С до 74 °С.

По данным таблицы 3 видно, что:

- Содержание метанола, поступающего в питание КТ-112 (после Р-106/1,2) - 1,03% масс. или с учетом нагрузки примерно 245кг/час;
- Дистиллят колонны КТ-112 содержит метанола – 1,59%масс.;
- Дистиллят колонны КТ-112 и колонны отмывки, отработанной С₄ –фракции от метанола К-120 не содержит МТБЭ (норма ТР н/б 0,1%);
- В кубе колонны КТ-112 содержание МТБЭ на уровне 99,87%, содержание метанола – в следовом количестве, содержание С₄-углеводородов примерно 0,05%масс., ТМК – 0,16%масс.

По справочным данным [6] метанол образует азеотроп как с МТБЭ так и углеводородами С₄:

- Азеотроп н-бутан-метанол содержит н-бутан - 97,03%масс., метанол – 2,97 %масс. при давлении 530 кПа и температуре 50 °С;
- Азеотроп метанол-МТБЭ содержит МТБЭ 15,2%масс. при давлении 101кПа и температуре 51,6 °С.

Максимальное содержание метанола не превышает 2,97 %масс., как видно таблице Б.3.

Расход пара на кипятильник №113 (по данным таблицы 1) в среднем 92 т/сут или 0,45 т пара на тонну МТБЭ. Общий расход пара на установку составил в среднем 193 т/сут или 0,94 т пара давлением 6 кг/см³ на тонну

МТБЭ, или 0,66 Гкал/т МТБЭ (при норме 0,7 Гкал/т МТБЭ согласно удельным нормам расхода энергоресурсов на производство продукции на ООО «Тольяттикаучук» на 2020 год).

2.4 Второй этап ОПИ К-112

На этапе 2 снизили расход флегмы на колонну К-112 примерно на 1 тонну, нагрузку от 7,7 до 8,3 т/час, ФЧ от 0,57 до 0,67 (в среднем, 0,62), нагрузка в питание 21,3 т/час (что на 2 т/час ниже, чем на этапе 1). Температура куба КТ-112: от 120,0 °С до 122,0 °С (в среднем, 122 °С), температура верха – от 51 °С до 52 °С (в среднем, 51 °С), температура 42 тарелки от 52 °С до 53 °С (в среднем 52 °С).

При этом:

- Содержание метанола, поступающего в питание КТ-112 (после Р-106/1,2) в среднем – 1,12% масс. или 239 кг/час, что на уровне этапа 1;
- Дистиллят колонны содержал метанола 1,7% масс., МТБЭ – отсутствие;
- Кубовый продукт колонны по содержанию МТБЭ, метанола не отличался от этапа 1;
- Содержание МТБЭ в дистилляте КТ-120 увеличилось по сравнению с этапом 1, уровень максимальных значений достигал 0,0059% масс. в среднем 0,0016% масс. (при норме ТР н/б 0,1% масс.).

Минимальная температура куба на этапе 2 (таблица Б.2) была отмечена 03.04.20 года куба 120 °С, температура 11 тарелки 67 °С. Содержание метанола, поступающего в питание КТ-112 1,02% масс. или 214 кг/час. При этом содержание метанола в дистилляте КТ-112 по данным таблицы 3 – 1,54% масс. (или 205 кг/час). При снижении температуры куба до 120 °С (предельной согласно нормам ТР) увеличилось содержание метанола в кубе колонны от следового количества до 0,4% масс.

Расход пара на кипятильник № 113 в среднем на этапе 2 составил 78 т/сут или 0,41 т пара на тонну МТБЭ. Общий расход пара на установку на тонну МТБЭ 0,96 т (или 0,67 Гкал/т МТБЭ).

2.5 Третий этап ОПИ К-112

Этап 3 характеризовался минимальным флегмовым числом от 0,52 до 0,54 (в среднем, 0,52), расход флегмы составил от 6,8 до 6,9 т/час, расход в питание колонны 20,8 т/час. Температура куба КТ-112 – от 121 °С до 122 °С, температура верха и температура 42 тарелки в среднем увеличилась примерно на 1 °С по сравнению с этапом 2 и составила соответственно в среднем 52 °С и 53 °С.

При этом:

- В дистилляте колонны выросло содержание МТБЭ – от отсутствия до 0,19% (в среднем 0,1% масс.) при норме ТР не более 0,1% масс;
- содержание метанола в питании и дистилляте КТ-112 1,01 и 1,70% масс., соответственно, что на уровне этапа 2.
- Содержание МТБЭ в дистилляте колонны К-120 увеличилось с 0,0016 до 0,14% масс. в среднем, уровень максимальных значений составил от 0,14 до 0,19% масс., что выше норм ТР;
- Кубовый продукт колонны по содержанию МТБЭ, метанолу оставался стабильным на уровне этапа 2.
- Расход пара на кипятильник №113 уменьшился с 78 до 74 т/сут или на 4 т/сут (167 кг/час), что ниже чем на этапе 2. Общий расход пара в отделении ИП-3 175 т или 0,93 т/т МТБЭ (0,65 Гкал/т МТБЭ).
- Потери МТБЭ на данном этапе с дистиллятом КТ-112 составили 1,28 т/сут (или 38,4 т/мес). Для предотвращения попадания МТБЭ в дистиллят КТ-112 выше норм установленных технологическим регламентом следует температуру 42 тарелки поддерживать не более 52 °С.

На рисунке 4 приведена зависимость экономии от снижения расхода пара на кипятильник № 113 и убыток от потерь МТБЭ с дистиллятом Кт-112 от снижения ФЧ в интервале от 0,52 до 0,66.

Из приведенных данных видно, что до ФЧ 0,61 экономия от снижения расхода пара выше затрат от потерь МТБЭ. При ФЧ 0,52 потери МТБЭ с дистиллятом Кт-112 превышают 14 млн.руб/год., что примерно в 4,7 раза выше, чем экономия от расхода пара на Т-113. Оптимальное ФЧ 0,62 и выше, при этом потери МТБЭ сведены к минимуму, экономия от снижения расхода пара по приборам учета на Т-113 составила 2,6 млн.руб в год.

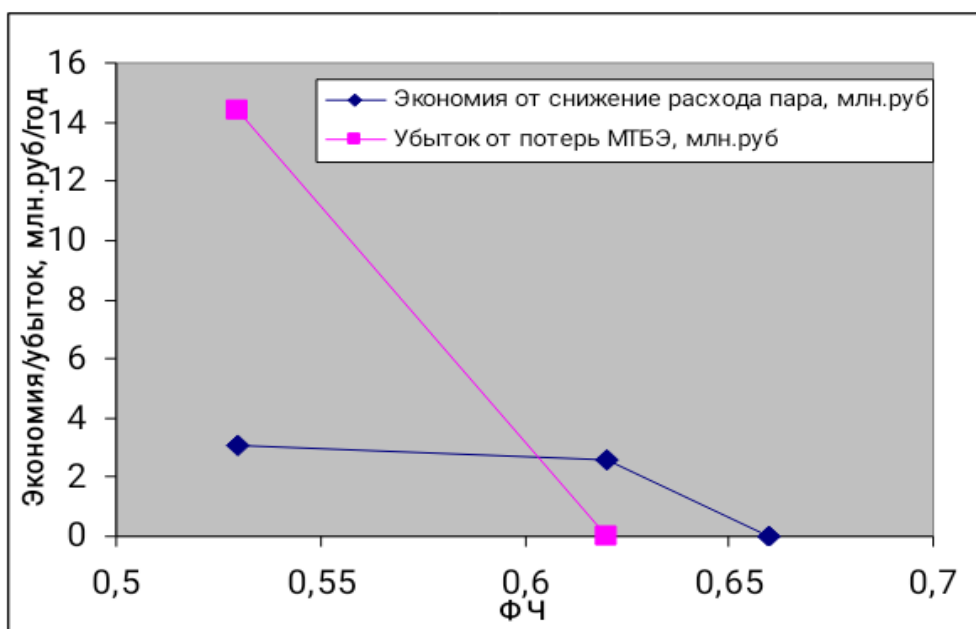


Рисунок 11 – Экономия от снижения расхода пара на К-113 и затраты от потерь МТБЭ с дистиллятом Кт-112 при снижении ФЧ в интервале от 0,66 до 0,52

Результаты аналитического контроля и показатели технологического процесса за период ОПИ прикладываются в приложении Б.

Глава 3 Анализ эффективности реализованного решения.

3.1 Анализ энергетического эффекта

В результате проведенных опытно-промышленных испытаний установлено:

- Возможна стабильная работа колонны КТ-112 при снижении ФЧ с 0,66 до 0,62, МТБЭ в дистилляте колонны отсутствует.

- При снижении ФЧ КТ-112 с 0,62 до 0,53:

- увеличивается содержание МТБЭ в отработанной С₄-фракции от отсутствия до 0,19 %масс. (в среднем 0,10%масс.), что выше норм, установленных технологическим регламентом;

- кубовый продукт (товарный МТБЭ) соответствует нормам ТУ (МТБЭ в среднем 99,7% масс., содержание метанола – в следовом количестве, содержание С₄-углеводородов 0,14%масс., ТМК – 0,14%масс.)

- Снижение флегмового числа с 0,62 до 0,53 снижает расход пара на кипятильник № 113 приблизительно на 21 кг пара на тонну МТБЭ; при этом потери МТБЭ с дистиллятом возрастают примерно в 100 раз.

- Снижение температуры куба КТ-112 до 120⁰С приводит к увеличению содержания метанола в товарном МТБЭ до 0,4% масс.

Оптимальный режим работы КТ-112 при нагрузке в питание 21-23т/час:

- Т_{куба} от 121,0 до 122,5 °С;
- Т_{верха} от 50 до 51 °С;
- Т_{42 тарелки} от 51 °С до 52 °С;
- Р_{верха} от 4,9 до 5,0 кгс/см²;
- ФЧ от 0,60 до 0,66.

3.2 Экономический эффект

Складывается за счет снижения флегмового числа с 0,66 до 0,62 или расхода флегмы на КТ-112 на ~ 1т/час (с 9,4 до 8,1 т/час), что в свою очередь снижает расход пара давлением 6 кгс/см² на кипятильник Т-113 колонны КТ-112.

Базовый уровень (1 месяц до проведения ОПИ, февраль 2020г.):

- Расход флегмы - 9,4 т/час;
- Флегмовое число – 0,66.

Достигнутый уровень (за период проведения ОПИ.):

- Расход флегмы – 8,1т/час;
- Флегмовое число – 0,62.

За основу приведенного ниже расчета экономического эффекта принят нижний предел ФЧ - 0,62.

Количество тепла, которое необходимо подвести с паром, для испарения дополнительного расхода флегмы, ккал/час по формуле 21:

$$Q_n = Q_{исп}, \quad (21)$$

где Q_n - количество тепла, которое необходимо подвести с паром, ккал/час;

$Q_{исп}$ - количество тепла, которое необходимо для испарения дополнительной флегмы КТ-112, ккал/час.

Δm - снижение расхода флегмы на КТ-112, кг/час;

R - удельная теплота парообразования (по изобутану - 4350 кал/моль).

$$Q_{\text{исп}} = 1000 \cdot 4350 / 56 = 77679 \text{ ккал/час}$$

где R_2 - удельная теплота парообразования, ккал/кг \times °С; так для пара 6 атм составляет 2075 кДж/кг или 496 ккал/кг.

m_2 – масса пара, кг.

$$m_2 = \frac{Q_n}{R_2} = \frac{77679}{496} = 157 \text{ кг}$$

Экономия пара составит 157 кг/час или 113 т/мес или 79 Гкал/мес.

Экономический эффект (Э), руб/год по формуле 22:

$$\text{Э} = \text{ЭП} \cdot \text{Ц}, \quad (22)$$

где ЭП - экономия пара, Гкал/год;

Ц – 1010,3 стоимость 1 Гкал пара, рублей (на февраль 2020г.)

$$\text{ЭП} = 79 \cdot 11 = 869 \text{ Гкал/год}$$

$$\text{Э} = 869 \cdot 1010,3 = 877\,950 \text{ руб/год}$$

Фактический экономический эффект (по данным таблицы 2 из приложения Б):

$$3,8 - 3,2 = 0,6 \text{ т/час или } 3326,4 \text{ Гкал/год или } 3360 \text{ тыс. руб/год.}$$

где 3,8 т/час – расход пара на кипятильник №-113, на исходном этапе №1 (ФЧ 0,66);

$$3,2 \text{ т/час - расход пара на кипятильник К-113, на этапе № 2 (ФЧ 0,62).}$$

Таким образом, при работе на колонне с минимальным флегмовым числом экономится большое количество энергоресурсов в виде пара, что даёт ощутимую экономию денежных средств в масштабах года.

Заключение

В ходе работы была изучена технология синтеза МТБЭ, применяемая на площадке ООО «Тольяттикаучук», проведён её анализ, предложена возможность по снижению затрат энергоресурсов, а именно уменьшению расхода энергоресурсов на колонну выделения МТБЭ.

На базе установки проведены опытно-промышленные испытания, доказавшие целесообразность предложенного решения. Рассчитан материальный баланс, экономический и энергетические эффекты, выявлены возможные побочные последствия: потери МТБЭ вместе с отработанными углеводородами, выявлен оптимальный технологический режим работы колонны.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что снижение флегмового числа – один из наиболее простых и наименее затратных способов экономии пара на производстве, который до определённой границы может применяться без потерь в качестве продукта или, в нашем случае, самого продукта, МТБЭ.

Проведённая работа имеет практическое применение, на предприятии ООО «Тольяттикаучук» по результатам проведённых опытно-промышленных испытаний и доказанной ими энергоэффективности и экономической выгоде, что достигает примерно 79Гкал в месяц или 3,3 миллиона рублей в год в денежном выражении, были пересмотрены нормы технологического регламента – снижен допустимый диапазон флегмового числа, который ранее составлял от 0,8 до 1,0, до промежутка от 0,6 до 0,8.

Установка продолжает стабильную работу на новых нормах, при этом снижения качества выпускаемой продукции не замечено, потери МТБЭ при ректификации минимальны.

Список используемых источников

1. Адельсон С.В., Вишняков Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1985. 608с.
2. Ганеев А.А. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа: учебник / А.А. Ганеев [и др.]; Под ред. Л.Н. Москвина. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург: Лань. 2019. 332с.
3. Дытнеркий Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. М.: Химия. 1995. 400с.
4. Информационный портал СИБУРА, открытая информация [Электронный ресурс] - URL: <https://www.sibur.ru> (дата обращения 20.05.2021).
5. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов - 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепечатано с изд. 1973 г. — М.: ООО ТИД «Альянс». 2004. 753с.
6. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М., Химия.1981.840с.
7. Ляпков А.А. Материальные и тепловые расчеты в химической технологии. Учебное пособие, Томск. 2005.45с.
8. ОАО НИИ «Ярсинтез» Технология получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) Ярославль, 14с.
9. Постоянный технологический регламент производства метил – трет-бутилового эфира. ТР-ИП-3-4-19-17 ООО «Тольяттикаучук».
10. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов. – 3-е издание – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. 677с.
11. Технологическая инструкция ТИ-ИП-3-4-49-16 по взаимосвязи цеха ИП-3-4 с другими установками предприятия ООО «Тольяттикаучук». 2017.

12. Технологическая инструкция ТИ-ИП-3-4-45-17 по обслуживанию узла синтеза МТБЭ и выделения МТБЭ из реакционной смеси установки ИП-3-4, ООО «Тольяттикаучук». 2017.
13. Э. Игнатович. Химическая техника. Процессы и аппараты. Москва: Техносфера, 2007. 656 с. ISBN 978-5-94836-153-3.
14. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза, М., Химия. 1977. 820с.
15. Патент US 5157162 A. One step synthesis of methyl t-butyl ether from t- 60 butanol using fluorosulfonic acid-modified clay catalysts. John F. Knifton. Техасо Chemical Company. Оpubл. 20.10.1992. (дата обращения 20.05.2021).
16. Патент US 5220078 A. One step synthesis of methyl t-butyl ether from tbutanol using fluorophosphoric acid-modified zeolite catalysts. John F. Knifton, John R. Sanderson. Техасо Chemical Company. Оpubл. 15.06.1993 (дата обращения 20.05.2021).
17. Патент US 5300697 A One step synthesis of methyl t-butyl ether from tbutanol using hydrogen fluoride-modified zeolite catalysts. John F. Knifton, John R. Sanderson. Техасо Chemical Company. Оpubл. 05.04.1994 (дата обращения 20.05.2021).
18. E. Lois, E. L. Keating, A. K. Gupta. Fuels. Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), 2003 - Pages 275-314
19. G. G. Filippov, A. V. Skikarenko, M. P. Nekrasov. Optimal design of multicolumn rectification units from a heat-balance and economic point of view. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 4. 1968 - Pages 118–123.
20. P. M. Ryabykh. Temperature of the feed at the inlet of a rectification column. Chemistry and Technology of Fuels and Oils volume 2. 1966 - Pages 300–302.
21. V. P. Maikov, G. G. Vilkov, A. V. Gal'tsov. Optimal design of multicolumn rectification units from a heat-balance and economic point of view. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 7. 1971 - Pages 422–429.

Приложение А

Принципиальная схема установки синтеза МТБЭ

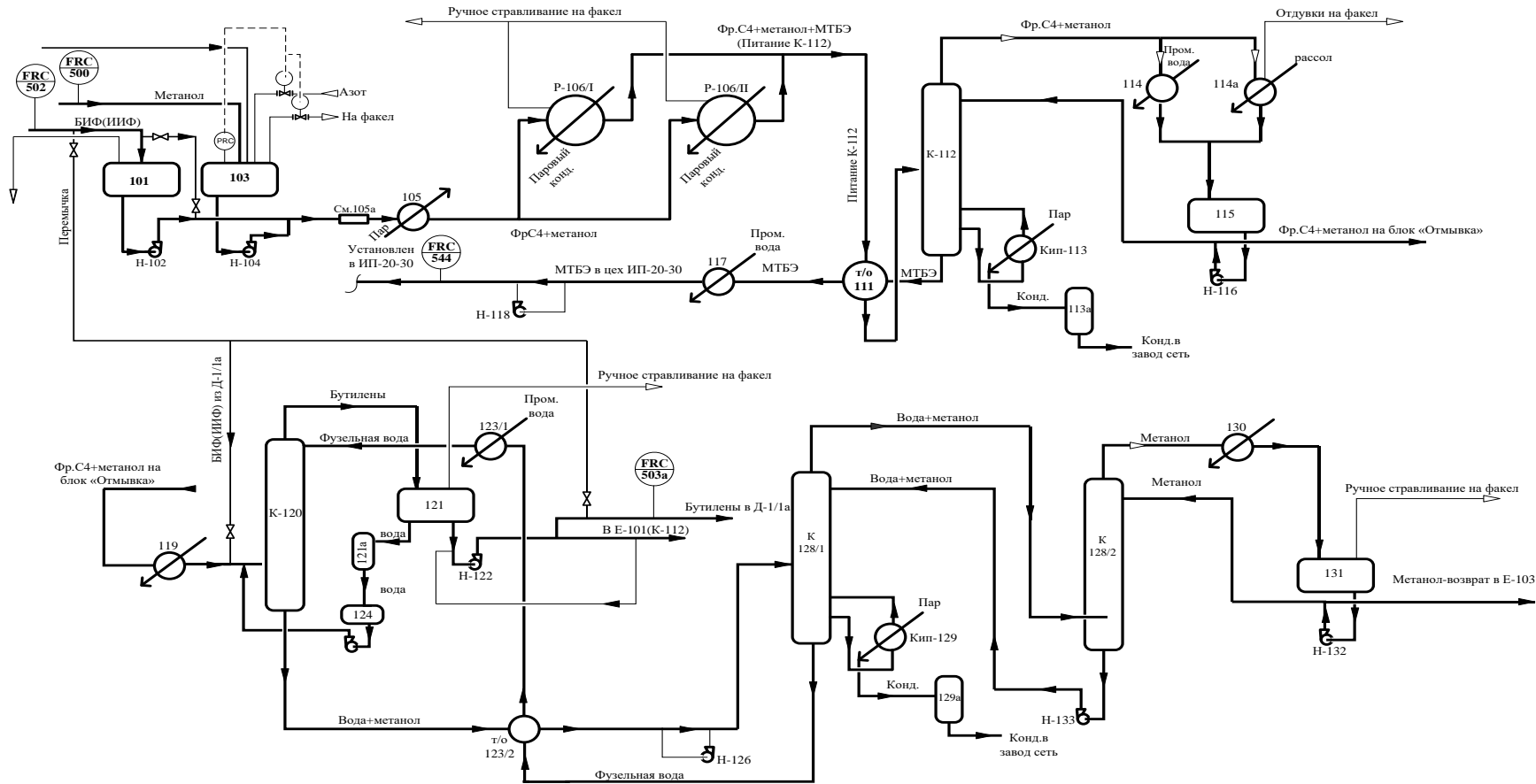


Рисунок А.1 – Принципиальная схема установки синтеза МТБЭ

Приложение Б

Показатели технологического процесса за период ОПИ на К-112

Таблица Б.1 - Расход пара на кипятильник №113 с учетом нагрузок в питание К-112 и выработка МТБЭ

Дата	Нагрузка в питание Кт-112, т/сут	Концентрация изобутилена от Н-102, % масс.	Ф.Ч.	Выработка МТБЭ, т/сут	Расход пара Т-113, т/сут;/ общий расход пара, т/сут	Расход пара на Т-113 на 1т МТБЭ/ Общий расход пара в отделение ИП-3 на 1т МТБЭ
1	2	3	4	5	6	7
Этап 1 ФЧ 0,66 (исходный)						
22.03.20	571	28,5	0,66	204	96/192	0,471/0,94
23.03.20	565	29,0	0,64	203	94/191	0,463/0,94
24.03.20	569	29,7	0,65	211	94/191	0,445/0,91
25.03.20	545	31,2	0,67	218	94/191	0,431/0,88
26.03.20	555	30,9	0,66	210	94/196	0,448/0,93
27.03.20	545	29,6	0,67	206	89/193	0,432/0,94
28.03.20	540	28,8	0,66	194	91/191	0,469/0,98
29.03.20	553	29,8	0,65	193	94/193	0,487/1,00
30.03.20	545	29,9	0,68	202	89/194	0,441/0,96
31.03.20	541	31,8	0,64	206	89/187	0,432/0,91
Ср.	553	29,9	0,66	205	92/193	0,449/0,94

Продолжение Приложения Б

Продолжение таблицы Б.1

Этап 2 ФЧ - 0,62						
1.04.20	510	30,1	0,62	189	79/181	0,418/0,96
2.04.20	513	30,1	0,63	186	79/182	0,425/0,98
3.04.20	515	29,4	0,62	188	77/182	0,410/0,97
4.04.20	507	29,1	0,63	192	77/179	0,401/0,93
Ср.	511	29,7	0,62	189	78/181	0,413/0,96
Этап 3 ФЧ - 0,53						
5.04.20	504	30,2	0,54	187	74/176	0,386/0,94
6.04.20	503	30,5	0,52	190	74/174	0,389/0,92
Ср.	504	30,4	0,53	189	74/175	0,392/0,93

Продолжение Приложения Б

Таблица Б.2 - Режим работы К-112 установки синтеза МТБЭ в период ОПИ.

Дата	Расход, т/час					Температура, °С					Давление, кгс/см ²		Уровень, % куба	ФЧ
	Питание(после Р-106/1+Р-106/2)	Дист.	флегма	куба	Пара в К-113	пит.	куба	11 тар	42 тар	верха	верха	куба		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Этап 1 ФЧ 0,66 (исходный)														
22.03.20 10 ⁰⁰	23,8	15,3	10,0	8,5	4,1	65	122,5	71	51	50	5,0	5,3	49	0,65
24 ⁰⁰	23,9	15,0	10,0	8,6	4,0	66	122,5	72	51	50	5,0	5,3	50	0,67
23.03.20 10 ⁰⁰	23,7	15,8	10,0	7,9	4,0	64	122,0	71	52	51	5,0	5,3	48	0,63
24 ⁰⁰	23,2	15,0	9,6	8,7	3,8	66	122,5	72	52	51	5,0	5,3	49	0,64
24.03.20 10 ⁰⁰	23,8	14,5	9,6	8,9	3,9	65	122,0	71	51	50	5,0	5,3	50	0,66
24 ⁰⁰	23,5	15,0	9,6	9,0	3,9	66	122,0	72	51	50	5,0	5,3	50	0,64
25.03.20 10 ⁰⁰	23,7	14,0	9,6	10,0	3,8	66	122,0	69	51	50	5,0	5,4	50	0,68
24 ⁰⁰	23,4	14,5	9,4	9,1	3,9	66	122,0	71	52	51	5,0	5,4	50	0,65
26.03.20 10 ⁰⁰	23,5	14,5	9,3	8,8	3,9	66	122,5	74	52	51	5,1	5,4	51	0,64
24 ⁰⁰	23,3	14,0	9,3	8,9	3,8	66	122,0	70	51	50	5,0	5,3	50	0,67
27.03.20 10 ⁰⁰	22,4	13,8	9,3	8,6	3,8	66	122,0	71	52	51	5,0	5,3	50	0,67
24 ⁰⁰	22,6	13,8	9,1	8,7	3,6	66	122,0	70	51	50	5,0	5,3	52	0,66

Продолжение Приложения Б

Продолжение таблицы Б.2

28.03.20 10 ⁰⁰	22,7	14,5	9,4	7,9	3,9	65	122,0	72	51	50	5,0	5,4	52	0,65
24 ⁰⁰	22,5	14,3	9,4	7,9	3,8	65	122,0	73	52	51	5,0	5,4	53	0,66
29.03.20 10 ⁰⁰	22,3	14,3	9,1	8,3	3,8	65	122,0	74	52	51	5,0	5,3	52	0,64
24 ⁰⁰	23,5	14,5	9,6	8,2	3,9	66	122,0	71	52	51	5,0	5,4	52	0,66
30.03.20 10 ⁰⁰	22,2	13,3	9,3	8,1	3,8	65	122,0	71	52	51	5,0	5,3	52	0,70
24 ⁰⁰	23,1	13,0	8,6	9,2	3,6	67	122,0	70	52	51	5,0	5,4	53	0,66
31.03.20 10 ⁰⁰	22,8	14,0	9,0	8,5	3,7	66	122,0	70	52	51	5,0	5,3	45	0,64
Этап 2 ФЧ 0,62														
24 ⁰⁰	21,5	13,3	8,1	8,2	3,4	66	122,0	70	52	51	4,9	5,3	50	0,61
01.04.20 10 ⁰⁰	21,3	12,0	8,0	7,9	3,3	66	121,5	72	52	51	5,0	5,3	50	0,67
24 ⁰⁰	21,2	13,8	8,0	7,8	3,3	65	122,0	72	52	51	5,0	5,3	52	0,57
02.04.20 10 ⁰⁰	20,9	13,3	8,0	7,4	3,4	65	122,0	73	52	51	5,0	5,3	50	0,60
24 ⁰⁰	21,7	12,8	8,3	8,4	3,1	66	121,5	71	52	51	5,0	5,3	52	0,65
03.04.20 10 ⁰⁰	21,5	13,3	8,2	7,9	3,1	65	120,0	67	52	51	4,9	5,3	52	0,62
24 ⁰⁰	21,7	12,8	8,3	8,4	3,1	66	121,5	71	52	51	5,0	5,3	52	0,65
Ср.	23,2	14,4	9,4	8,6	3,8	66	122	70	52	51	5,0	5,3	50	0,66

Продолжение Приложения Б

Продолжение таблицы Б.2

24 ⁰⁰	21,7	12,8	8,3	8,4	3,1	66	121,5	71	52	51	5,0	5,3	52	0,65
03.04.20 10 ⁰⁰	21,5	13,3	8,2	7,9	3,1	65	120,0	67	52	51	4,9	5,3	52	0,62
11 ⁰⁰	21,0	13,5	8,0	7,9	3,5	64	120,5	67	52	51	5,0	5,3	52	0,59
24 ⁰⁰	20,9	13,5	8,3	7,8	3,3	66	122,0	71	52	51	5,0	5,4	50	0,61
04.04.20 10 ⁰⁰	21,2	13,5	8,3	8,1	3,2	66	122,0	71	53	52	5,0	5,3	55	0,61
24 ⁰⁰	21,2	12,8	8,3	8,1	3,2	66	122,0	75	53	52	5,0	5,3	58	0,65
05.04.20 10 ⁰⁰	21,2	12,5	7,7	8,0	3,1	66	122,0	72	52	51	5,0	5,3	52	0,62
Ср.	21,3	13,1	8,1	8,1	3,2	66	122,0	71	52	51	5,0	5,3	52	0,62
Этап №3 ФЧ 0,53														
05.04.20 15 ⁰⁰	20,9	12,3	6,9	7,5	3,0	65	122,0	73	53	52	5,0	5,3	52	0,56
24 ⁰⁰	20,7	13,3	6,8	7,5	3,1	65	122,0	72	53	52	5,0	5,3	52	0,51
06.04.20 10 ⁰⁰	20,8	12,8	6,8	8,1	3,0	66	121,0	71	53	52	5,0	5,3	52	0,53
11 ⁰⁰	20,9	12,8	6,8	8,0	3,1	66	121,5	72	52	51	5,0	5,3	53	0,53
Ср.	20,8	12,8	6,8	7,8	3,1	66	122,0	72	53	52	5,0	5,3	52	0,53

Продолжение Приложения Б

Таблица Б.3 – Анализ основных технологических потоков КТ-112, ИП-3-4

Дата	Состав, %масс.							Дист. КТ-120 МТБЭ
	Пит.	Дистиллят		Куб				
	СН ₃ ОН	МТБЭ	СН ₃ ОН	ΣС ₄	СН ₃ ОН	МТБЭ	ТМК	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ЭТАП №1 ФЧ 0,66 (исходный)								
22.03.20	1,2	-	-	0,02	следы	99,82	0,15	отс
	1,19	отс	2,07	0,01	следы	99,84	0,14	отс
23.03.20	1,75	-	-	0,02	следы	99,82	0,15	отс
	0,75	отс	1,8	0,01	следы	99,79	0,19	отс
24.03.20	1,10	-	-	0,07	следы	99,69	0,23	отс
	1,09	отс	1,47	0,02	следы	99,84	0,13	отс
25.03.20	0,90	-	-	0,04	следы	99,77	0,18	отс
	0,97	отс	2,04	0,05	следы	99,73	0,21	отс
26.03.20	1,14	-	-	0,03	следы	99,81	0,15	отс
	1,20	отс	1,58	0,04	0,01	99,73	0,21	отс
27.03.20	1,30	-	-	0,03	следы	99,82	0,14	отс
	1,07	отс	1,93	0,02	следы	99,82	0,15	отс
28.03.20	1,19	-	-	0,06	следы	99,72	0,21	отс
	1,07	отс	1,19	0,01	следы	99,84	0,14	отс
29.03.20	0,86	-	-	0,07	следы	99,71	0,21	следы
	0,76	отс	2,01	0,07	следы	99,73	0,19	-
30.03.20	0,81	отс	1,24	0,01	следы	99,85	0,13	следы
	0,69	-	-	0,07	следы	99,72	0,20	отс
31.03.20	1,10	отс	1,01	1,04	следы	98,8	0,12	отс
Ср.	1,06	отс	1,59	0,05	следы	99,87	0,16	отс
Этап №2 ФЧ 0,62								
31.03.20	1,28	-	-	0,06	следы	99,8	0,13	-
1.04.20	1,16	отс	2,17	0,1	0,02	99,7	0,17	отс.
	1,32	-	-	0,03	следы	99,82	0,14	0,0047
2.04.20	1,16	отс	2,21	0,17	следы	99,67	0,15	0,0028
	1,18	отс	1,66	0,17	следы	99,62	0,20	отс.
3.04.20	1,02	отс	1,54	0,07	следы	99,81	0,11	0,0059
	-	отс	2,42	0,30	0,40	99,20	0,10	следы
	0,43	отс	1,77	0,16	следы	99,69	0,14	отс.
5.04.20	1,10	отс	1,73	0,13	следы	99,69	0,17	0,0018
10 ⁰⁰	-	отс	2,22	0,12	отс	99,65	0,18	0,003
10 ⁰⁰	-	отс	2,22	0,12	отс	99,65	0,18	0,003
Ср.	1,12	отс	1,70	0,11	следы	99,73	0,15	0,0016

Продолжение Приложения Б

Продолжение таблицы Б.3

Этап №3 ФЧ 0,53								
5.04.20 15 ⁰⁰ (НТЦ)	-	0,12	1,98	0,09	отс	99,71	0,17	0,10
24 ⁰⁰	0,93	0,08	1,57	0,08	следы	99,79	0,12	0,14
6.04.20 10 ⁰⁰	1,08	отс	1,27	0,12	следы	99,68	0,19	-
11 ⁰⁰	-	0,19	1,99	0,27	следы	99,46	0,19	0,19
Ср.	1,01	0,10	1,70	0,14	следы	99,66	0,17	0,14

Таблица Б.4 - Сводные данные работы колонны К-112 в период ОПИ.

Этапы	Расход, т/час				ФЧ Кт- 112	Расход пара на Т-113 на 1т МТБЭ	Содержание, %масс.		
	Питание Кт-112	Флегма Кт-112	пара на К- 113	куба (МТБЭ) Кт-112			ΣC ₄ в кубе Кт- 112	МТБЭ в дистилляте	
								Кт- 112	Кт- 120
1 (Исходный)	23,2	9,4	3,8	8,6	0,66	0,449	0,05	отс	отс
2	21,3	8,1	3,2	8,1	0,62	0,413	0,11	отс	0,0016

Этап номер 3 пришлось в скором времени прервать из-за высокого процента некондиционного МТБЭ, отводимого на склад и связанных с этим возможных финансовых потерь.