

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 Процесс синтеза этил-третбутилового эфира на действующей установке получения
метил-третбутилового эфира

Обучающийся

А.Д. Скворцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

(ученая степень, ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Процесс синтеза этил-третбутилового эфира на действующей установке получения метил-третбутилового эфира».

Выпускная работа состоит из введения, литературного обзора, технологической и экспериментально-расчетной частей, заключения и списка литературы.

Ключевым вопросом дипломной работы является сравнение процесса синтеза МТБЭ и ЭТБЭ. Предложение получения этил-третбутилового эфира на действующей установке по получению метил-третбутилового эфира.

Целью работы является разработка процесса получения этил-третбутилового эфира с использованием оборудования установки получения метил-третбутилового эфира ООО «Тольяттикаучук».

Дипломная работа может быть разделена на следующие логически связанные части: рассмотрение основных физико-химических свойств исходных реагентов и продуктов в процессах получения алкил-третбутиловых эфиров, методы получения МТБЭ и ЭТБЭ, выявление преимуществ ЭТБЭ как высокооктанового кислородсодержащего компонента моторных топлив, анализ технологической схемы процесса получения МТБЭ ООО «Тольяттикаучук», исследование реакции взаимодействия этанола с изобутиленом, разработка уравнения скорости реакции синтеза ЭТБЭ, расчет констант скорости в интервале температур 50-70°C, определение активационных параметров, разработка математической модели расчета реактора.

В конце исследования мы представляем работу об успешном проведении расчета реакторного блока и материального баланса процесса получения ЭТБЭ.

Подводя итоги, мы бы хотели подчеркнуть, что данная работа является актуальной с экологической и экономической стороны.

Abstract

The title of the graduation work is Process of ethyl tert-butyl ether (ETBE) synthesis in an operating methyl tert-butyl ether (MTBE) unit.

The senior paper consists of an introduction, two parts, a conclusion and the list of references, including foreign sources.

The key issue of the thesis is the comparison of the synthesis process of MTBE and ETBE.

The aim of the work is to develop the process of obtaining ethyl-tert-butyl ether using the equipment of methyl-tert-butyl ether production unit of at Ltd. “Togliattikauchuk”.

The graduation work may be divided into several connected parts which are consideration of the basic physical-chemical properties of the initial reagents and products in the processes of obtaining alkyl-tert-butyl ethers, methods of obtaining MTBE and ETBE, identifying the advantages of ETBE as a high-octane oxygen-containing component of motor fuels, analysis of the technological scheme of the process of obtaining MTBE at Ltd. “Togliattikauchuk”, study of ethanol-isobutylene reaction, development of the ETBE synthesis reaction rate equation, calculation of rate constants in the temperature range of 50-70°C, determining of activation parameters, development of mathematical model of reactor calculation.

Finally, we present the work on the successful calculation of the reactor unit and material balance of the ETBE production process.

In conclusion we'd like to stress this work is relevant to the environmental and economic side.

Содержание

Введение.....	4
1 Литературный обзор	5
1.1 Физико-химические свойства исходных реагентов и продуктов в процессах получения алкил-третбутиловых эфиров.....	5
1.1.1 Физико-химические свойства метанола	5
1.1.2 Физико-химические свойства этанола.....	7
1.1.3 Этанол как октаноповышающая добавка	10
1.1.4 Физико-химические свойства изобутилена	11
1.2 Применение сульфокатионитных катализаторов в процессах синтеза алкил-третбутиловых эфиров	13
1.3 Теоретические основы получения ЭТБЭ.....	20
1.4 Преимущества получения ЭТБЭ	26
2 Технологическая часть	28
2.1 Принципиальная технологическая схема процесса получения МТБЭ на предприятии ООО «Тольяттикаучук»	28
2.2 Описание технологической схемы получения МТБЭ в ООО «Тольяттикаучук»	30
3 Экспериментально-расчетная часть	35
3.1 Исследование реакции взаимодействия этанола с изобутиленом	35
3.1.1 Методика проведения синтеза ЭТБЭ.....	35
3.1.2 Результаты экспериментов.....	36
3.1.3 Обработка экспериментальных данных	37
3.2 Разработка математического уравнения скорости реакции синтеза ЭТБЭ и расчет констант скорости.....	40
3.3 Расчет реактора синтеза ЭТБЭ	44
3.4 Материальный баланс реактора синтеза ЭТБЭ	50
Заключение	58
Список используемых источников.....	59

Перечень сокращений и обозначений

МТБЭ – метил-третбутиловый эфир

ЭТБЭ – этил-третбутиловый эфир

ПТБЭ – пропил-третбутиловый эфир

БТБЭ – бутил-третбутиловый эфир

ИИФ – изобутан-изобутиленовая фракция

НТЦ – научно-технический центр

ПСОЕ – полная статическая обменная емкость

ПДК – предельно допустимая концентрация

Введение

В наши дни применение октаноповышающих добавок в топлива является актуальной во всем мире. В Российской Федерации много предприятий, которые выпускают высокооктановые компоненты автомобильных топлив – метил-третбутилового (МТБЭ) и метил-третамилового (МТАЭ) [14].

Этил-третбутиловый эфир наряду с метил-третбутиловым эфиром является высокооктановым кислородосодержащим компонентом, однако, имеет более лучшие эксплуатационные и экологические показатели.

ЭТБЭ в отличие от МТБЭ биоразлагаем, имеет более высокую температуру кипения, в большей степени повышает октановое число, кроме того, этанол можно получать из возобновляемого растительного сырья. Поэтому организация производства этил-третбутилового эфира несомненно актуальна.

Целью выпускной квалификационной работы является – разработка процесса получения этил-третбутилового эфира на установках получения метил-третбутилового эфира.

Задачи выпускной квалификационной работы:

- изучить технологию и технологические режимы процесса получения МТБЭ в ООО «Тольяттикаучук»;
- изучить процесс получения ЭТБЭ по научно-технической патентной литературе;
- изучить скорость реакции взаимодействия изобутилена с этанолом;
- рассчитать реактор синтеза ЭТБЭ;
- произвести материальные расчеты процесса получения ЭТБЭ.

1 Литературный обзор

1.1 Физико-химические свойства исходных реагентов и продуктов в процессах получения алкил-третбутиловых эфиров

1.1.1 Физико-химические свойства метанола

«Метанол (CH_3OH) - простейший представитель предельных одноатомных спиртов (рисунок 1). Это бесцветная, легколетучая, горючая жидкость с запахом этилового спирта, однако, для человеческого организма является сильным ядом, при небольших дозах вызывает слепоту, увеличение дозировки приводит к летальному исходу» [17].

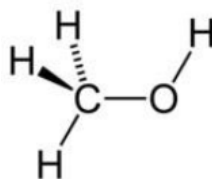


Рисунок 1 – Структурная формула метанола

Физические характеристики метанола при нормальных условиях сведены в таблице 1 [1].

Таблица 1 - Физические характеристики метанола

Характеристика	Размерность	Значение
Молекулярный вес	г/моль	32,04
Плотность	г/см ³	0,7918
Вязкость	мПа·с	0,817
Температура кипения	°С	64,71
Температура плавления	°С	-97,68
Теплота сгорания	ккал/моль	173,65

Метанол смешивается во всех отношениях со значительным числом органических соединений. Со многими из них он образует азеотропные смеси — растворы, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т. е. без разделения.

Процесс получения метанола довольно прост, основан на взаимодействии водорода и окиси углерода (1):

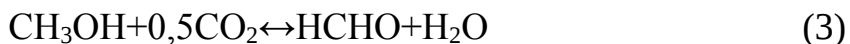


В промышленных условиях синтез метанола осуществляется из газовой смеси (2), содержащей кроме водорода и окиси углерода также двуокись углерода:



Равновесный выход метанола, степень превращения окиси и двуокиси углерода в значительной мере меняются в зависимости от давления, температуры, отношения $\text{H}_2:\text{CO}$ и содержания двуокиси углерода в газе.

Метанол сочетает свойства очень слабого основания и еще более слабой кислоты, что обусловлено наличием алкильной и гидроксильной групп. При окислении метанола кислородом в присутствии катализатора образуется формальдегид:

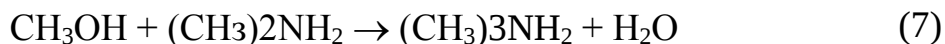
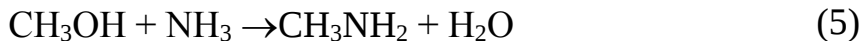


На этой реакции основан широко применяемый в промышленности метод получения формальдегида, который используют в производстве пластических масс.

При действии щелочей металлов водород гидроксильной группы метанола замещается с образованием алкоголята (4):



С аммиаком метанол образует метиламины, реакции (5-7):



Эти реакции протекают в паровой фазе в присутствии катализаторов при 370-400°C и повышенных давлениях. Дегидратацией на катализаторе при повышенных температурах получают диметиловый эфир:



При взаимодействии метанола и минеральных кислот образуются сложные эфиры (9):



«Этот процесс называется этерификацией, и его широко используют в промышленной практике для получения различных метиловых эфиров — метилхлоридов, метилбромидов, метилнитратов, метилсульфатов и др.» [29].

1.1.2 Физико-химические свойства этанола

«Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) — относится к одноатомным первичным спиртам, малотоксичная горючая бесцветная жидкость, с характерным запахом и обжигающим вкусом. Для производства этанола (рисунок 2) используют растительное сырье: сахарную свеклу, картофель, кукурузу, сахарный тростник» [28].

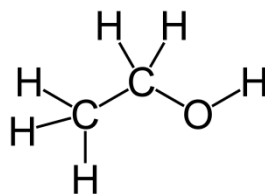


Рисунок 2 – Структурная формула этанола

Физические характеристики этанола при нормальных условиях сведены в таблице 2 [28].

Таблица 2 - Физические характеристики этанола

Характеристика	Размерность	Значение
Молекулярный вес	г/моль	46,07
Плотность	г/см ³	0,789
Вязкость	мПа·с	1,786
Температура кипения	°С	78,4
Температура плавления	°С	-114,15
Теплота сгорания	ккал/моль	336,534

Этанол получают двумя путями, брожением органического сырья (10) – ферментацией частей растительного сахара и крахмала с последующей ректификацией и гидратацией этилена (11) [25].

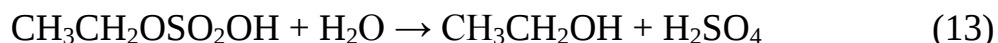


Гидратацию можно вести по двум схемам:

- прямая гидратация при температуре 300 °С, давлении 7 МПа, в качестве катализатора применяют ортофосфорную кислоту, нанесённую на силикагель, активированный уголь или асбест:

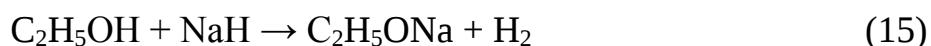
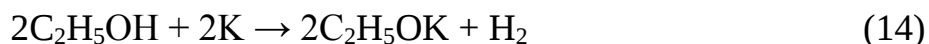


- гидратация через стадию промежуточного эфира серной кислоты, с последующим его гидролизом (при температуре 80-90 °С и давлении 3,5 МПа):

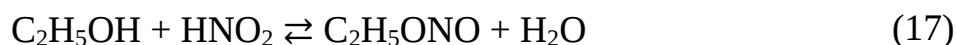
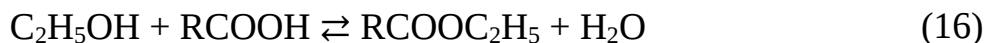


Эта реакция осложняется параллельной реакцией образования диэтилового эфира.

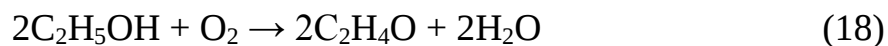
«Этанол подобно кислотам взаимодействует со щелочными металлами, так как имеет слабовыраженные кислотные свойства, также взаимодействует с магнием, алюминием и их гидридами, выделяя при этом водород и образуя солеподобные этилаты, являющиеся типичными представителями алколюлятов (14-15)» [24]:



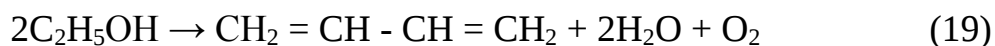
Обратимо реагирует с карбоновыми и некоторыми неорганическими кислородсодержащими кислотами с образованием сложных эфиров (16-17):



«При использовании катализаторов, содержащих наряду с оксидом алюминия высокодисперсное серебро и другие компоненты, процесс дегидратации может быть совмещён с контролируемым окислением этилена элементарным кислородом, в результате чего с удовлетворительным выходом удастся реализовать одностадийный процесс получения окиси этилена» [28] (18):



«В присутствии катализатора, содержащего оксиды алюминия, кремния, цинка и магния, претерпевает серию сложных превращений с образованием в качестве основного продукта бутадиена (реакция Лебедева)» [28]:



«На основе реакции (19) в 1932 было организовано первое в мире крупнотоннажное производство синтетического каучука» [25].

1.1.3 Этанол как октаноповышающая добавка

Спирты и эфиры являются наиболее часто используемыми органическими кислородосодержащими добавками к бензину из-за их высокого октанового числа, и производства их из возобновляемого сырья. Лучшим из оксигенатов считается – этиловый спирт. Экологические преимущества бензинов, которые содержат топливный этанол представлены на рисунке 3.

Российская Федерация обладает многолетним промышленным опытом, позволяющим получать этанол по гидролизным технологиям. В качестве сырья может использоваться различная биомасса: отходы переработки древесины и целлюлозно-бумажного производства, отходы пищевой промышленности.

Благодаря проектам нашей страны в Бразилии, Китае и Болгарии были построены гидролизные заводы. Предприятия, которые используют гидролизные технологии для получения этилового спирта, располагают мощностями, позволяющими производить до 200 млн. литров этилового спирта в год, это незначительная часть от производства топливного этанола ведущих в этом направлении зарубежных стран.

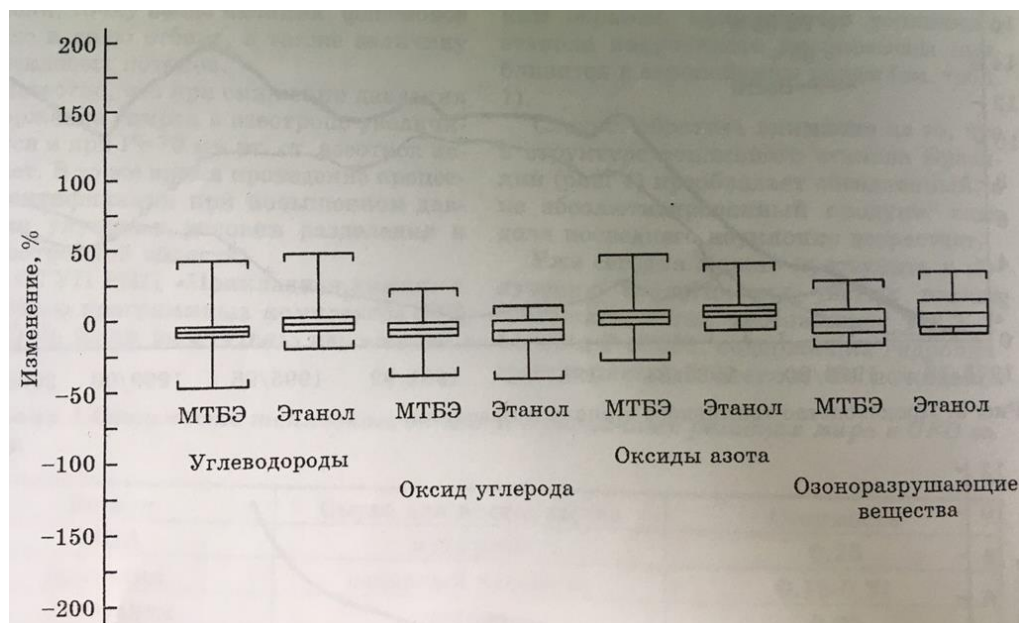


Рисунок 3 – Средние значения изменения выбросов вредных веществ с отработавшими газами двигателей внутреннего сгорания при работе на различных бензинах, содержащих МТБЭ и этанол [26]

В РФ сложилась ситуация, приведшая к появлению невостребованных (избыточных) мощностей по производству технического этилового спирта, что приводит к частичной или полной остановке предприятий, за этим следуют негативные последствия социального характера. Перевод большей части спиртовых производств на выпуск топливного этанола обеспечит полную загрузку производственных мощностей.

На данный момент нефтехимики и нефтепереработчики обходятся собственной продукцией для выпуска высокооктановых бензинов и доказывают нецелесообразность использования топливного этанола в высокооктановых бензинах.

Основным недостатком топлив, содержащих этанол – их расслаивание при попадании воды. Для данного вида топлива требуется двух топливная система бензинового двигателя [5].

1.1.4 Физико-химические свойства изобутилена

Изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ (рисунок 4) представляет собой бесцветный газ с характерным неприятным запахом, является взрывоопасным веществом,

его физические характеристики отображены в таблице 3 [27]. Он нерастворим в воде, но растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире. Вступает во все реакции, характерные для олефинов; легко полимеризуется в присутствии кислых агентов [15].

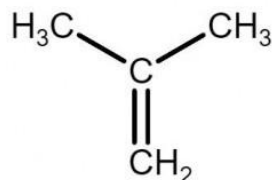


Рисунок 4 – Структурная формула изобутилена

Таблица 3 - Физические характеристики изобутилена

Характеристика	Размерность	Значение
Молекулярный вес	г/моль	56,11
Плотность	г/см ³	0,588
Вязкость	мПа·с	1,786
Температура кипения	°С, при 760 мм.рт.ст.	-6,900
Температура плавления	°С	-140,350
Теплота сгорания	ккал/моль	-632,70

В промышленности чаще всего выступает как мономер для производства синтетических каучуков, также для производства изопрена методом конденсации изобутилена сформальдегидом.

«Основным источником получения изобутилена являются газы нефтедобычи и нефтепереработки, содержащие изобутан и изобутилен. Так же изобутилен может быть получен дегидрированием изобутана» [16]. Изобутилен выделяют из фракций C₄, представляющих собой смесь всех углеводородов C₄ — предельных и непредельных, изо- и цис- строения. После выделения бутадиена (если он содержится в исходной смеси) изобутилен является самым реакционноспособным углеводородом и образует более высококипящие соединения с химическими реагентами, которые затем легко отделяются от остальных углеводородов C₄. В качестве химического реагента могут использоваться фенолы, вода, спирты, серная кислота и другие

соединения. В дальнейшем кипящее производное изобутилена способно легко разлагаться на его исходные компоненты, на этой стадии и будет выделяться чистый изобутилен.

Существует два метода для извлечения изобутилена: взаимодействия изобутилена с органическими веществами (химический) и абсорбцию с ректификацией (физический) [9].

«В качестве абсорбента для данного процесса может выступать керосиновая фракция. В свою очередь, состав исходного газа может включать в себя такие составляющие, как изобутилен, пропан, метан, бутан и так далее. Абсорбент и газ двигаются противотоком друг к другу. Благодаря этому изобутилен практически полностью абсорбируется» [12].

«Из-за близкого значения температур кипения у составляющих C_4 фракции, то для правильного равномерного разделения добавляют агенты, которые увеличивают летучесть паров, что благотворно влияет на фракционную разгонку смеси, а также уменьшает упругость пара углеводородов. Если добавленный агент уходит с дистиллятным паром, то этот процесс называется азеотропной дистилляцией, а если же агент находится в остатке, то это экстрактивная дистилляция. Ректификация чаще всего нужна для предварительной очистки изобутилен-изобутановой фракции» [12].

1.2 Применение сульфокатионитных катализаторов в процессах синтеза алкил-третбутиловых эфиров

В данном разделе приведен обзор статей по использованию макропористых ионитов в реакциях взаимодействиях изобутилена первичными спиртами $C_1 - C_4$. Авторами которых являются испанские химики, химический факультет, кафедра химической инженерии и аналитической химии, Барселонский университет, Мартини Франкес [31], [32], [35], [39].

В статье [31], [32] приведен термодинамический анализ экспериментального равновесия для жидкофазной этерификации изобутена с линейными первичными спиртами $C_1 - C_4$.

В данной статье было изучено химическое равновесие жидкофазных синтезов с получением 2-метокси-2-метилпропана (МТБЭ), 2-этокси-2-метилпропан (ЭТБЭ), 2-метил-2-пропоксипропан (ПТБЭ) и 1-трет-бутоксибутан (БТБЭ) реакцией изобутена с метанолом, этанолом, 1-пропанолом и 1-бутанолом [40].

В проведении эксперимента были использованы четыре различных ионообменных смолы в качестве катализаторов, а также использовались две различные реакторные системы, а именно реактор периодического действия и установка трубчатых реакторов. Температура и давление находились в пределах 313-383K и 1,5-2,0Мпа соответственно. Эксперименты по реакциям синтеза МТБЭ и ЭТБЭ проводили для проверки надежности реакционных систем. Эксперименты по этерификации ПТБЭ и БТБЭ позволили оценить молярный стандарт, изменение энтальпии и энтропии реакции и изменение молярной энтальпии образования четырех эфиров. Также в проведении эксперимента провели сравнения расчетных термодинамических значений реакций между гомологичными рядами линейных спиртов $C_1 - C_4$.

Что касается биотоплива, то новое законодательство в европейских странах продвигается вперед с производством топлива для усиления борьбы, начатой ЕУ с директивами 2009/28/ЕС и 2009/30/ЕС, которые способствуют использованию возобновляемых источников и устанавливают переформулировку топлива. Среди топливных добавок, которые помогают достичь требуемых стандартов, предлагают альтернативу – оксигенат эфира [31].

Также в статье говорится об оксигенирующих добавках, таких как метил-третбутиловый эфир и этил-третбутиловый эфир, полученные этерификацией изобутена метанолом и этанолом, соответственно, которые изучаются уже долгое время, они производятся во всем мире на протяжении

десятилетий. Однако, производство более тяжелых эфиров из этерификации алкенов более крупными первичными спиртами практически не изучена. Увеличение числа атомов углерода в эфирах приводит к снижению давления пара и растворимости в воде, к увеличению температуры кипения. Это желательные характеристики для топлив, поскольку они влекут за собой снижение испарительных выбросов и риска загрязнения воды, потому что, они способствуют эффекту разбавления вредных ароматических компонентов. Более крупные линейные спирты, такие как 1-пропанол или 1-бутанол, широко используются в промышленных процессах. Кроме того, разработаны маршруты производства продукции на основе биомассы, а именно, конденсация биоэтанола или биометанола (Гербетовый катализ) и ферментация [29]. До проведения исследований по вопросу о целесообразности индустриализации этих процессов необходимо провести анализ термодинамических свойств на основе экспериментальных данных. Фактически, термодинамическая информация реагирующих систем, где алкены и несколько линейных спиртов участвуют неактивно. Настоящее исследование, основанное на звуковой экспериментальной работе, способствует восполнению этого недостатка.

В статье [35] приведено систематическое, кинетическое моделирование реакции синтеза пропил-третбутилового эфира.

В статье была изучена кинетика жидкофазного добавления 1-пропанола к изобутену для получения пропил-третбутилового эфира (ПТБЭ) с использованием ионообменной смолы Амберлист 35 в качестве катализатора. Скорости реакции были экспериментально найдены в диапазоне температур 303-352K, для различных начальных пропорций спирта и изобутена, с использованием двух различных типов реакторов (т.е. реактора-бака с периодическим перемешиванием для получения большинства экспериментальных данных и трубчатого реактора для подтверждения результатов). Чтобы найти наилучшую кинетическую модель, был принят системный подход. Общая реакция этерификации была разложена в

результате элементарных шагов, основанных на механизмы Ленгмюра–Хиншелвуда–Хоугена–Уотсона или Эли–Ридеала. Кинетические уравнения-кандидаты были получены из всех возможных комбинаций адсорбированных и неадсорбированных соединений и стадий определения скорости. Также было изучено возможное влияние взаимодействия между реакционной средой и смолой на скорость реакции. Поскольку все экспериментальные данные были использованы сразу в подгонке, из кинетических уравнений были рассмотрены все комбинации значимых и незначимых температурных параметров модели. В результате 1404 возможных кинетических уравнений были сопоставлены с экспериментальными данными. Различение моделей основано на математических и физико-химических критериях. Окончательный выбор наилучшей кинетической модели включает в себя многомодельный исход. Это соответствует механизму Элей–Рида, когда одна молекула 1-пропанола адсорбируется на катализаторе и реагирует с одной молекулой изобутена из жидкой фазы, с образованием одной адсорбированной молекулы ПТБЭ, причем поверхностная реакция является стадией, которая определяет скорость [33].

Алкил-третбутиловые эфиры могут быть получены путем добавления молекулы спирта к 2-метилпропену (изобутену). Известными примерами этой реакции являются получение метил-третбутилового эфира из метанола и этил-третбутилового эфира из этанола. Оба они используются в качестве кислородсодержащих добавок для бензинового пула и производятся в промышленных масштабах, катализируемых сульфированными макропористыми ионообменными смолами. Кинетика производства МТБЭ и ЭТБЭ широко изучается уже в течение десятилетий. В самых ранних работах кинетические уравнения выражались в концентрациях, а более поздние работы, основанные на активности, были сочтены более подходящими, учитывая высокую неидеальность смесей олефин-спирт-эфира [2]. Обычно уравнения скорости для этих реакций выводятся из уравнений Ленгмюра–Хиншелвуда–Хоугена–Уотсона или Эли–Ридала, механизмы, в которых

поверхностная реакция рассматривается как стадия, определяющая скорость. Кинетические модели различаются в основном по соединениям, которые адсорбируются на катализаторе, а также на количестве активных центров, участвующих в стадии определения скорости реакции. Следующей аналогичной реакцией в спиртовой серии является синтез пропил-третбутилового эфира, который получают добавлением 1-пропанола (1-PrOH) к изобутену (ИБ) (рисунок 5).

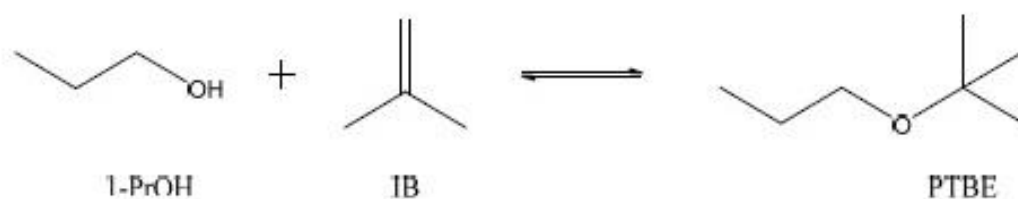


Рисунок 5 – Схема реакции ПТБЭ [35]

ПТБЭ обладает подходящими свойствами для использования в качестве кислородной добавки в резервуаре с бензином. Кроме того, он является хорошим претендентом для создания биотоплива, поскольку 1-пропанол может быть получен с помощью ферментативных процессов из несъедобной биомассы. «На сегодняшний день в литературных источниках не обнаружено кинетической модели синтеза ПТБЭ в жидкой фазе на ионообменных смолах в качестве катализаторов. Наиболее информацией, связанной с этой реакционной системой, являются кинетические исследования ПТБЭ газофазовым синтезом Сломкевича [35]» и работа по реакционной способности пропанола и равновесию жидкофазного синтеза ПТБЭ Линнекоски и др., оба с использованием Амберлист 15 в качестве катализатора. Обычно процесс в кинетическом моделировании состоит в том, чтобы предложить уменьшенное число уравнений-кандидатов и провести различие между ними, выбрав то, которое лучше может предположить экспериментальные данные о скорости. Если анализируется температурная зависимость, кинетические уравнения подбираются с использованием

отдельных данных множества, каждое из которых получено из различных экспериментов с температурой реакции.

В данной работе были проделаны поиски истинной кинетической модели синтеза ПТБЭ:

- убедиться, что истинная модель содержится в наборе моделей-кандидатов, общая реакция этерификации была разложена на элементарные стадии. Адсорбция реагентов на катализаторе, поверхностная реакция и десорбция продукта. Из каждой комбинации этих стадий были выведены кинетические уравнения, т. е. выбор адсорбированных соединений и стадия определения скорости. Кроме того, было учтено, что реакционная среда может влиять на активность катализатора, следовательно, на скорость реакции. Кинетические уравнения были выражены из каждой комбинации этапов и возможного влияния реакционной среды, что приводит к базовому набору кинетических уравнений-кандидатов;
- все члены кинетических уравнений были выражены как функции экспериментальных переменных (состава и температуры), поэтому все экспериментальные данные используются сразу для соответствия кинетическим уравнениям;
- для каждого кинетического уравнения в базовом наборе все вероятные комбинации были рассмотрены, каждая комбинация которых порождает другое кинетическое уравнение, подлежащее подгонке.

В статье [39] приведен жидкофазный синтез бутил-третбутиловолго эфира, катализируемый ионообменными смолами: кинетическое моделирование с помощью углубленной дискриминации моделей.

В статье рассмотрена кинетика бутила-третбутилового эфира (БТБЭ), реакция синтеза над Амбелист 35 в качестве катализатора при температуре 303-356K в жидкой фазе, в двух различных реакторных системах: периодический и неподвижный [39]. Эффекты внутреннего массопереноса были обнаружены при температуре выше 333K для гранул катализатора

размером более, чем 0,25 мм. Частицы размером менее 0,08мм не препятствовали массопереносу во всем анализируемом диапазоне температур. Значения влияния температуры на кинетические параметры и влияние взаимодействия катализатора с реакционной средой и на скорость реакции также были изучены в данной статье. Все предложенные кинетические уравнения были адаптированы к экспериментальным данным скорости, без ограничений массопереноса. Модельная дискриминация основана на математических и физико-химических критериях. Полученная кинетическая модель совместима с механизмом Элей–Ридеального типа, где одна молекула 1-бутанола адсорбируется на одном активном участке катализатора, она реагирует с одной молекулой изобутена из жидкой фазы с образованием одной адсорбированной молекулой БТБЭ, которая в конечном итоге десорбируется. Стадия определения скорости – поверхностная реакция. На активность катализатора влияет взаимодействие смолы со средой. Адсорбция 1-бутанола на катализаторе более экзотермична, чем адсорбция БТБЭ, а адсорбция изобутена незначительна.

Реакция между изобутином и 1-бутанолом приводит к образованию БТБЭ и может катализироваться кислотными ионообменными смолами. БТБЭ является интересной альтернативой метилу и этил трет-бутиловому эфиру для использования в качестве окисгенированного высокооктанового компонента в современных составах бензинов. Поскольку 1-бутанол можно получить путем ферментации непищевой биомассы, это позволило бы сократить использование ископаемого топлива и зависимость от производства бензина. БТБЭ может производиться в промышленных масштабах в тех же реакционных установках, что и МТБЭ или ЭТБЭ, в отличие от биотоплива следующего поколения (получаемого из лигноцеллюлозы, непищевых материалов, биомассы водорослей и энергетических культур, выращиваемых на маргинальных землях), которое в наши дни получает больше внимания, но все еще находится на стадии разработки [4]. Таким образом, БТБЭ является реальным и актуальным вариантом более чистой альтернативы для

традиционных автомобильных топлив в краткосрочной и среднесрочной перспективе [39].

Из-за сходства реакций синтез БТБЭ будет протекать по механизму, аналогичной механизму МТБЭ или ЭТБЭ, и, следовательно, скорость реакции может быть объяснена с помощью аналогичной кинетической модели.

Совсем недавно началось производство пропила трет-бутилового эфира (ПТБЭ), исследовали и следующий эфир в аналогичном ряду, полученный добавлением 1-пропанола к изобутену. Согласно литературным источникам, все эти реакции этерификации обратимы и экзотермичны, а олефин–спирт–эфирные смеси ведут себя неидеально [2]. Приведенные выражения скорости реакции в основном получены из формализмов Ленгмюра–Хиншелвуда–Хоугена–Уотсона или Эли–Ридеала [41]. Предполагается, что эти реакции протекают по аналогичному механизму. Однако среди опубликованных работ имеются некоторые расхождения, касающиеся главным образом количества активных центров, участвующих в стадии определения скорости, и соединений, которые действительно значительно адсорбируются на смоле. Возможные причины таких расхождений заключаются в том, чтобы протестировать ограниченное число моделей-кандидатов, выбрать модель среди других с аналогичным соответствием, включить несущественные эффекты в кинетическое уравнение или исключить значимые эффекты.

1.3 Теоретические основы получения ЭТБЭ

Эфир этил-третбутиловый имеет следующие физико-химические свойства: ЭТБЭ (2-этокси-2-метилпропан) - бесцветная прозрачная жидкость. Температура кипения - 73,1°C, температура плавления - 94°C, плотность - 0,75 г/куб. см (при 20°C). Легковоспламеняющаяся жидкость, при соприкосновении с пламенем сгорает без образования высокотоксичных продуктов. Ограниченно растворим в воде (1,2/100 г воды при температуре

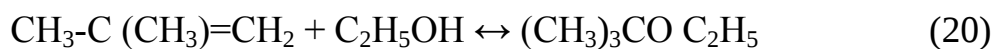
20°C; 1,59/100 г воды при температуре 25°C), растворим в органических растворителях. Агрегатное состояние в воздухе: пары [42].

Токсикологическая характеристика: ЭТБЭ является веществом, угнетающе действующим на центральную нервную систему, действие обратимое. Относится к четвертому классу опасности. Среднесменная предельно допустимая концентрация (ПДКс.с.) ЭТБЭ в воздухе рабочей зоны - 100 мг/куб.м; максимально разовая - 300 мг/куб.м. Хорошо растворяется в бензине в любых соотношениях, практически не растворяется в воде, не ядовит. Топливные характеристики: октановое число по исследовательскому методу – 118, по моторному методу – 105 [6].

«Технология производства ЭТБЭ чрезвычайно проста. Его получают в одну стадию, присоединяя этиловый спирт C_2H_5OH к изобутилену (2-метилпропену) C_4H_8 . При этом требуются температура ниже 70°C. Известны два основных направления синтеза ЭТБЭ и его аналогов, они различаются использованием гомогенных или гетерогенных катализаторов кислотного основного характера» [34].

Большее распространение получил синтез на гетерогенном катализаторе. «В качестве гетерогенных катализаторов предложены оксидные катализаторы как кислого (оксиды алюминия, железа, никеля, ванадия и других металлов в присутствии минеральных кислот – серной, азотной, фосфорной и др.), так и основного характера (оксид магния в присутствии гидроксида калия), активированные угли с функциональными сульфо- и карбоксильными группами, органомолибденовые соединения, минеральные и гетерополиокислоты и их соли на твердом носителе, ионообменные смолы и синтетические цеолиты (например, ZSM-1 и ZSM-11), активность которых повышается с увеличением их кислотности» [7]. Последние требуют проведения процесса при более высоких температурах и более низких объемных скоростях подачи сырья, (что снижает производительность установки) и периодической регенерации прокаливанием (что существенно усложняет технологию процесса).

Целевая реакция (20) получения ЭТБЭ на них протекает по типу электрофильного присоединения:



В промышленных условиях в качестве катализаторов для данных процессов используются ионообменные смолы, а также активированные угли, содержащие функциональные группы, в том числе сульфо- или карбоксилатные.

«Синтез ЭТБЭ из этанола и изобутилена представляет собой равновесную экзотермическую реакцию, протекающую в присутствии катализатора кислотного типа: сульфированного сополимера стирола с дивинилбензолом» [17].

Активность трет-олефинов в реакции с этанолом снижается в ряду: бутен>пентен>гексен. Активность спиртов уменьшается с увеличением массы и степени разветвленности их молекул.

При разработке технологии учитывается также возможность протекания побочных реакций: за счет присутствия влаги в сырье – образование трет-бутанола [18], [30]; при низком соотношении этанол: изобутилен и/или повышении температуры – димеризации изобутилена; при повышении температуры и определенной концентрации реагентов – межмолекулярная дегидратация этанола, гидратация изобутилена и в присутствии в сырье н-бутенов возможно образование незначительных количеств этил-втор-бутилового и этилбутиленовых эфиров.

«Выход побочных продуктов растет с повышением температуры и увеличением продолжительности контакта, т.е. снижением скорости подачи сырья. При правильно подобранных режимах побочные процессы можно практически полностью подавить, обеспечив селективность процесса 98% и выше» [25].

Для синтеза ЭТБЭ как правило применяют катализаторы различного типа сульфокатионитов [3]. Эти катализаторы представлены как сульфированные смолы с стирол-дивинилбензольной матрицей. Каталитическая эффективность сульфокислотных групп, расположенных как на поверхности полимера и внутри зерна определяется их доступностью к реагентам. Массообменные процессы и адсорбционно-десорбционная динамика важные факторы, влияющие на каталитическую активность в процессах этерификации [13].

«Смолы сульфокислоты выпускаются в двух типов, в виде геля или в виде твердого макропористого сульфокатионита. Катализаторы гель-типа не оказывают заметной пористости в сухом состоянии и только после набухания в полярной среде реакции функциональных групп, становятся доступными для реагентов» [19]. Макропористые катализаторы показывают реактивности за счет большей доступности участков кислоты, расположенных в пористой структуре даже в сухом состоянии.

Термодинамический анализ реакции (21) показывает, что равновесие ЭТБЭ монотонно убывает с повышением температуры.



Расположение максимумов на температурной зависимости каталитической активности при более низких температурах для катализатора Amberlyst 15 по сравнению с КУ-2-8 отображены на рисунке 6. Из данных, представленных на рисунке видно, что Amberlyst 15 является более активным катализатором [22].

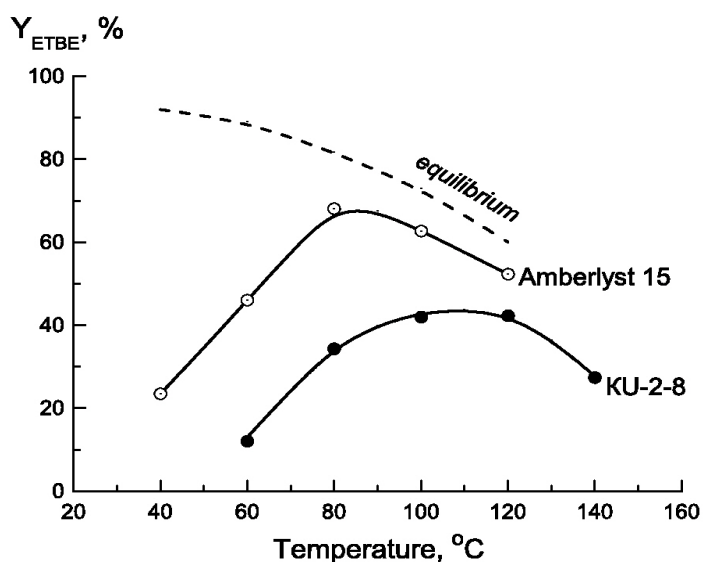


Рисунок 6- Температурная зависимость каталитической активности: Y_{ETBE} % - содержание ЭТБЭ %; Temperature, °C – температура проведения процесса, °C [34]

Адсорбционные исследования (рисунки 7-9) проводили при 40°C, чему соответствует самая низкая температура каталитического эксперимента, когда десорбция происходит медленно, а следовательно - и его влияния на процесс наиболее заметный.

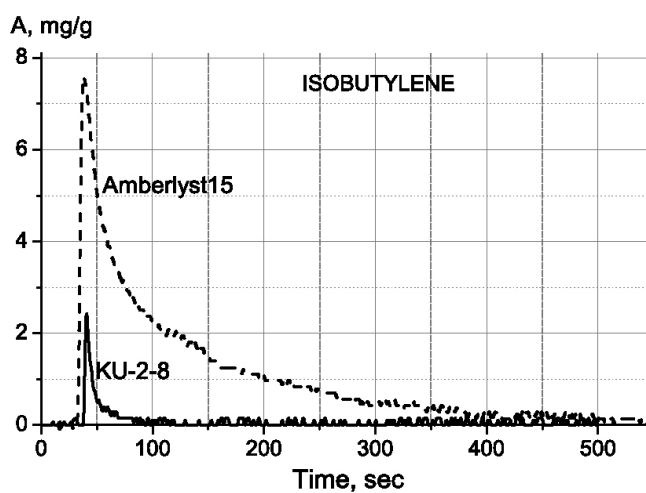


Рисунок 7- Динамика адсорбции-десорбции изобутелена на катализаторах КУ-2-8 и Амберлист 15: A , mg/g- масса адсорбированного вещества (мг сорбата) / (г катализатора); Time, sec- время десорбции изобутилена из катализатора [34]

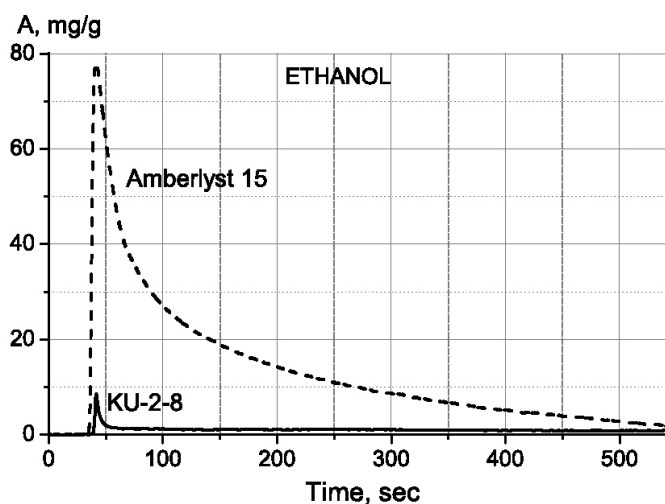


Рисунок 8 - Динамика адсорбции-десорбции этанола на катализаторах КУ-2-8 и Амберлист 15: А, mg/g- масса адсорбированного вещества (мг сорбата) / (г катализатора); Time, sec- время десорбции этанола из катализатора [34]

Из данных, представленных на рисунке 8 видно, что изобутилен десорбируется полностью при использовании катализаторов КУ-2-8 в течение 70 - 80 с, в то время, как только после истечения 500 сек он удаляется из Amberlyst 15.

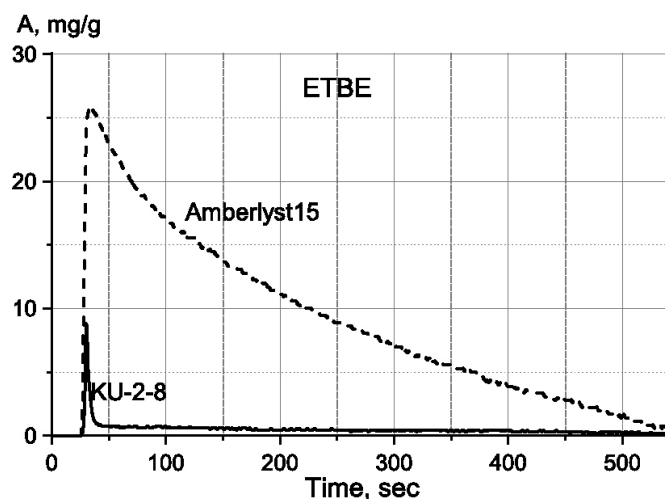


Рисунок 9 - Динамика адсорбции-десорбции ЭТБЭ на катализаторах КУ-2-8 и Амберлист 15: А, mg/g- масса адсорбированного вещества (мг сорбата) / (г катализатора); Time, sec- время десорбции ЭТБЭ из катализатора [34]

Рисунки 7-9 показывают адсорбционно-десорбционную динамику изобутилена, этанола и ЭТБЭ соответственно для обоих катализаторов.

Все кривые характеризуется внезапным поглощением, вызванным быстрым адсорбционным процессом, который начинается сразу после попадания органических паров и дальнейшее уменьшение количества адсорбированного вещества, обусловленное его медленной десорбцией [11].

Адсорбции-десорбции для КУ-2-8 и Amberlyst 15 были проведены синхронно. Высота пиков на участки представлены на рис. 7-9 соответствует максимальному количеству адсорбированного вещества для данных условий.

Синтез этил-третбутилового эфира на катионообменных неорганических-органических смолах. Алкил-третбутиловый эфир синтезируется на различных типах кислых ионообменных смол, в основном на Amberlyst 15 [10].

1.4 Преимущества получения ЭТБЭ

Проведем оценку различия физических свойств кислородосодержащих соединений МТБЭ и ЭТБЭ в таблице 4 [36], [37], чтобы убедиться в том, что производство этил-третбутилового эфира возможно на установках метил-третбутилового эфира, заменив метанол на этанол.

Таблица 4 – Характеристики кислородосодержащих соединений МТБЭ и ЭТБЭ

Характеристика	МТБЭ	ЭТБЭ
Молекулярная формула	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$
Биоразлагаемость	-	+
Октановое число	116	118
Молекулярная масса, $\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$	88	102
Содержание кислорода, %мас.	18,2	15,7
Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	55,3	73,1
Давление пара при 25 $^{\circ}\text{C}$, кПа	36	24,3
Растворимость в воде $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	42	23,7

Исходя из сравнения характеристик (таблица 4), можно выделить основные преимущества ЭТБЭ: является биоразлагаемым, в отличие от МТБЭ; имеет более высокое октановое число, в результате топливо лучше сгорает и меньше расходуется; ЭТБЭ обладает меньшей летучестью, что приводит к меньшему загрязнению окружающей среды в местах хранения и производства эфира.

Производство ЭТБЭ для получения экологического биотоплива является актуальным в настоящее время, но Российская Федерация находится в стороне от развития альтернативных видов топлива.

В Российской Федерации в соответствии с требованием Постановления Правительства РФ от 01.12.2009 N 982 (ред. от 21.02.2018) «Об утверждении единого перечня продукции, подлежащей обязательной сертификации, и единого перечня продукции, подтверждение соответствия которой осуществляется в форме принятия декларации о соответствии» (с изм. и доп., вступ. в силу с 27.12.2018) [20] этанольное альтернативное моторное топливо подлежит обязательной сертификации, что требует дополнительных затрат, поэтому считается нерентабельным.

Трудности с расширением применения этанола связаны с таким сдерживающим фактором как акциз на бензин, содержащий спирт, поскольку он относится к спиртосодержащей продукции. С 1 января по 31 декабря 2022 года включительно ставка составила 589 рублей за 1 литр безводного этилового спирта, содержащегося в подакцизном товаре. Себестоимость этанола превышает себестоимость бензина и делает непривлекательными инвестиции в эту отрасль.

Вывод: Из приведенного литературного обзора можно сделать заключение о том, что этил-третбутиловый эфир является эффективнее метил-третбутилового эфира, за счет своих эксплуатационных и экологических показателей. Технологические параметры получения МТБЭ и ЭТБЭ тождественны, в дальнейшем это позволит использовать те же установки производства МТБЭ для получения ЭТБЭ.

2 Технологическая часть

2.1 Принципиальная технологическая схема процесса получения МТБЭ на предприятии ООО «Тольяттикаучук»

«Сырьем для производства метил-третбутилового эфира является метанол и изобутилен, содержащийся во фракции углеводородов C_4 » [23].

«В основе процесса получения метил-третбутилового эфира лежит реакция взаимодействия метанола с изобутиленом в присутствии кислотного катализатора» [23].

В качестве катализатора применяют макропористые сульфокатиониты (Амберлист 15, Тульсион Т-62 WET).

Технологическая схема процесса получения метил-третбутилового эфира представлена на рисунке 10.

Процесс синтеза метил-третбутилового эфира ведется при давлении 8,0-13,0 кгс/см² при температурном режиме проведения реакции 20-80⁰С, для перевода компонентов реакционной массы в жидкое состояние.

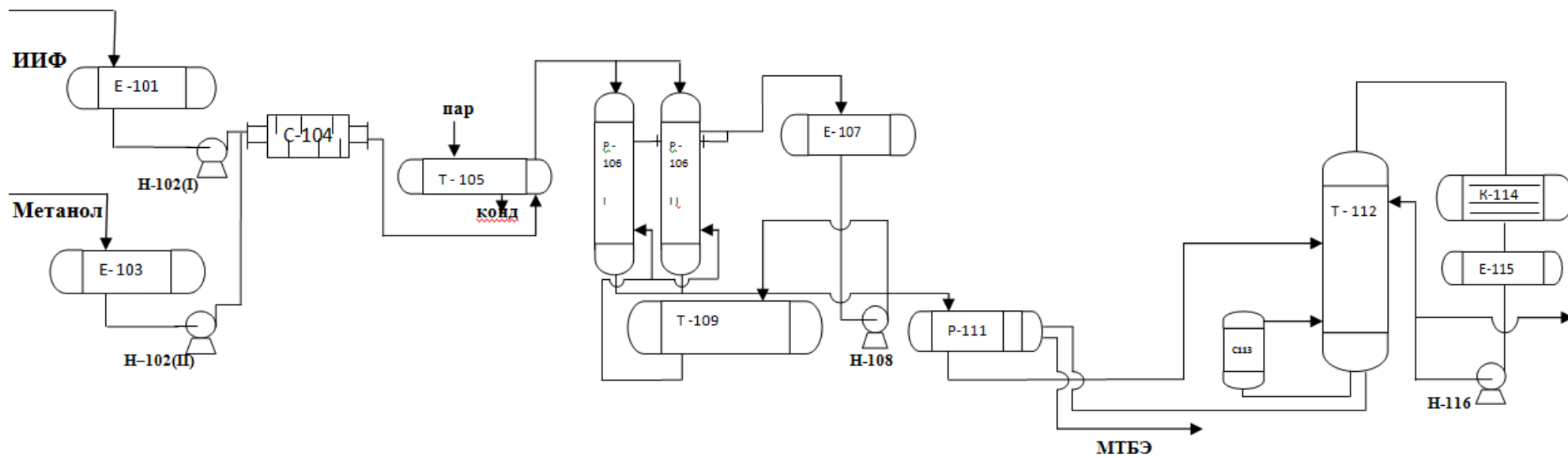


Рисунок 10 – Технологическая схема процесса получения МТБЭ

2.2 Описание технологической схемы получения МТБЭ в ООО «Тольяттикаучук»

Производство МТБЭ включает в себя следующие стадии:

а) прием сырья:

Изобутан-изобутиленовая фракция из склада Д-1 насосами подается в емкость 101.

От завышения давления емкость 101 защищена предохранительными клапанами (один резервный), сброс от которых направлен в сепаратор и далее на факел.

Для поддержания рабочего давления, а также для освобождения емкости 101 при подготовке к ремонту и продувке предусмотрен подвод азота.

Подача фракции С₄ в смеситель 104 осуществляется насосом 102(І).

«Для безаварийной и надежной работы насосы 102 оснащены блокировками, обеспечивающими запрет пуска и остановки электродвигателей насосов:

- при уровне заполнения полости насоса ниже 730 мм от оси насоса;
- при повышении давления в бачках более 1,0 кгс/см²;
- при повышении температуры подшипников насоса до 80⁰С;
- при максимальной токовой нагрузке (свыше 110А).

Плановое освобождение насосов 102, емкости 101, а также отвод паров при заполнении насосов 102 осуществляются в заглубленную емкость» [1].

Метанол из склада насосами подается в емкость 103.

«На линии приема метанола в емкость 103 установлен хозучетный прибор марки «Rotamass», который выдает данные параметров метанола на монитор компьютера: расход (т/час), плотность (кг/м³) и температура (°С).

Кроме этого, расход метанола регистрируется» [1].

От завышения давления емкость 103 защищена предохранительными клапанами (один резервный), сброс от которых направлен в сепаратор.

Подача метанола в смеситель 104 для смешения с ИИФ осуществляется насосом 102(II).

Кроме этого, метанол насосами 102 через регулятор расхода подается для промывки реакторов 106 при подготовке катализатора к работе.

«Для безаварийной и надежной работы насосы 102 оснащены блокировками, обеспечивающими запрет пуска и остановки электродвигателя насоса:

- при снижении давления в линии нагнетания менее 13,0 кгс/см²;
- при уровне в емкости 103-20% по шкале прибора;
- при максимальной токовой нагрузке (22А).

Плановое освобождение насосов 102, емкости 103, а также отвод паров при заполнении насосов 102 осуществляется в заглубленную емкость» [1].

б) синтез МТБЭ:

Синтез МТБЭ осуществляется в двух параллельно работающих трубчатых реакторах 106/I,II.

Предусмотрена также возможность работы одного реактора 106.

ИИФ и метанол с заданными расходами подаются в смеситель 104.

«Расход метанола устанавливается в зависимости от расхода исходной ИИФ, содержания в ней изобутилена, что контролируется по показаниям хроматографа, установленного на потоке» [1].

При использовании ИИФ содержанием изобутилена до 20 % мольное отношение метанол:изобутилен выдерживается в пределах 1,05:1.

Смесь ИИФ и метанола после смесителя 104 (шихта) подогревается в теплообменнике 105 паром (или паровым конденсатом) до температуры 20-60 °С.

«Для защиты аппарата 105 от завышения давления выше расчетного за счет теплового расширения установлен предохранительный клапан на выходе шихты из теплообменника 105.

Для выдавливания остатков углеводородов предусмотрена подача азота в трубное пространство теплообменника 105. При работе установки линия азота должна быть отглушена.

Регулирование температуры шихты осуществляется регулятором, клапан которого установлен на линии подачи пара (или конденсата) в межтрубное пространство теплообменника 105.

Завышение температуры шихты более 65°C сигнализируется» [1].

Подача шихты в реакторы 106/I,II ведется сверху вниз (основной режим).

Постоянство подачи шихты в Р-106/I и Р-106/II выдерживается регуляторами, клапаны которых установлены на потоках.

«Для безопасного ведения процесса предусмотрена сигнализация при завышении давления на входе в реактор $P=13,5 \text{ кгс/см}^2$ и блокировка, обеспечивающая закрытие пневмоотсекателя при завышении давления в трубопроводах входа в реактора $P=14 \text{ кгс/см}^2$ » [1].

Для защиты реакторов при аварии установлены пневмоотсекатели на входе и выходе для дистанционного перекрытия потока.

Для устранения возможного перетока из смежного блока ректификации МТБЭ при аварии, уставлены обратные клапаны.

Предусмотрена возможность отключения верхнего фильтра для замены фильтрующего элемента.

Так как реакция синтеза МТБЭ идет с выделением тепла, то для снятия тепла реакции и поддержания температурного режима синтеза в межтрубное пространство реакторов 106/I,II подается паровой конденсат, циркулирующий по схеме:

- емкость 107 → насос 108 → холодильник 109 → реакторы 106/I,II → емкость 107.

Температура парового конденсата, подаваемого в реакторы 106/I, II, выдерживается в пределах $40-70^{\circ}\text{C}$ регулятором, клапан которого установлен на линии обратной воды из холодильника 109.

Завышение температуры конденсата более 65 °С сигнализируется.

Постоянство подачи парового конденсата через межтрубные пространства реакторов 106/I, II выдерживается регуляторами, клапаны которых установлены на линиях вывода парового конденсата из реакторов.

Предусмотрена регистрация температуры парового конденсата на выходе из реакторов 106/I, II.

Емкость 107 оснащена уровнемером, осуществляющим регистрацию, сигнализацию превышения до 80% и занижения до 20% шкалы прибора.

Узел конденсата, циркулирующего через межтрубное пространство реакторов 106/I, II, включает в себя подогреватель 110, используемый для подогрева парового конденсата до температуры 40-70 °С перед подачей сырья в реакторы 106/I, II.

Температура после подогревателя 110 выдерживается регулятором, клапан которого установлен на линии подачи пара в межтрубное пространство подогревателя 110 (на вводе в цех пар с давлением $P=13 \text{ кгс/см}^2$ редуцируется до 6 кгс/см^2 регулятором давления).

Для контроля за составом реакционной смеси на выходе из реакторов 106/I, II установлены хроматографы, сброс от которых осуществляется в линию нижнего ввода питания колонны 112.

«Давление на выходе из реакторов 106/I, II выдерживается регуляторами, клапаны которых установлены на линиях выхода реакционной смеси из реакторов 106/I, II.

От превышения давления реакторы 106/I, II защищены предохранительными клапанами (один резервный) со сбросом продукта в сепаратор.

Для освобождения реакторов 106/I, II предусмотрен подвод азота.

Во время работы установки линия азота должна быть отглушена.

Для испытания реакторов на герметичность предусмотрен подвод азота высокого давления. При работе установки линия азота высокого давления должна быть отглушена» [1].

в) ректификация МТБЭ:

Реакционная смесь из реакторов 106/I,II поступает через рекуператор 111 на тарелки 16,20,32 колонны 112.

«Обогрев куба колонны 112 осуществляется через выносной кипятильник 114.

Температура куба колонны 112 выдерживается в пределах 120-140 °С в кипятильник 114 (на вводе в цех пар с давлением $P=13$ кгс/см² редуцируется до 6 кгс/см²).

Кубовый продукт колонны 112, товарный МТБЭ, с температурой 120 - 130 °С через трубное пространство рекуператора 111, где частично охлаждается за счет нагрева питания колонны 112, насосом 116 подается в цех» [1].

«Завышение давления более 7,5 кгс/см² сигнализируется прибором, при превышении давления более 8,0 кгс/см² автоматически закрывается пневмоотсекатель на линии подачи пара в кипятильник 114.

От превышения давления колонна 112 защищена предохранительными клапанами (один резервный)» [1].

Образующиеся бутилены поступают в емкость 115, откуда насосом 116 часть возвращается в колонну 112 в виде флегмы, а балансовый избыток подается дальше в колонну на водную отмывку.

На емкости 115 установлен дублирующий прибор с сигнализацией превышения (занижения) уровня до 80 (20)% шкалы прибора.

Схемой предусмотрена возможность циркуляции возвратной ИИФ с метанолом от насоса 116 в емкость 101 при выведении системы на режимные параметры.

Вывод: Изучена технологическая схема получения метил-третбутилового эфира, действующая в ООО «Тольяттикаучук». Установка получения МТБЭ подходит для производства ЭТБЭ, однако, требуется изучить скорость реакции взаимодействия изобутилена с этанолом и произвести расчет производительности реакторного блока.

3 Экспериментально-расчетная часть

3.1 Исследование реакции взаимодействия этанола с изобутиленом

«В последние годы в мировой практике прослеживается тенденция перепрофилирования установок производства метил-третбутилового эфира для получения этил-третбутилового эфира, что связано с большой доступностью этанола (биотопливо) и экологическими проблемами применения МТБЭ» [8].

Для расчета производительности установки при замене метанола на этанол необходимо изучить скорость реакции синтеза ЭТБЭ с использованием сульфокатионитного катализатора.

3.1.1 Методика проведения синтеза ЭТБЭ

Были проведены опыты по изучению скорости реакции взаимодействия этанола с изобутиленом, содержащимся в изобутан- изобутиленовой фракции, по представленной ниже методике.

В ходе проведения экспериментов по изучению кинетических закономерностей протекания реакций синтеза эфиров в момент достижения заданного значения температуры реакционной массы и далее через определенные промежутки времени отбирают пробы реакционной массы в специальные, герметично закрытые контейнеры. Отбор проб осуществляют с помощью переходника с иглой, который одной стороной подсоединяют к вентилю, а иглку вставляют в контейнер через резиновую прокладку. Разработанная технология отбора проб позволяет надежно получить представительные образцы реакционной массы для анализа. В опытах с использованием C_4 фракций отбирали также газообразные пробы углеводородов в шприц и сразу проводили анализ состава газохроматографическим методом. Технология отбора проб реакционной массы при термодинамических исследованиях остается такой же, однако количество анализов несколько уменьшается [23].

Проведена серия опытов синтеза ЭТБЭ, условия которых представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Условия проведения опытов по синтезу ЭТБЭ

№ опыта	Наименование катализатора	ПС ОЕ, мг-экв/г	Катализатора, г	Этанол, г	ИИФ, г	Температура, °С	Плотность смеси, г/см ³	Объем смеси, см ³
1	Amberlyst 15	5,00	2,21	59,52	190,0	50	0,6154	206,59
2	Amberlyst 15	5,00	2,21	50,24	198,0	50	0,6173	239,12
3	Amberlyst 15	5,00	2,21	37,11	110,0	60	0,6389	230,24
4	Amberlyst 15	5,00	2,21	37,02	116,0	70	0,7194	212,71

Синтез ЭТБЭ проводили при температуре 50,60 и 70°С во всех опытах использовали одну и ту же навеску сульфокатионита - Амберлист 15.

3.1.2 Результаты экспериментов

Время проведения каждого опыта составляло от 240-420 минут. При достижении заданного значения температуры в реакторе отбирали нулевую пробу углеводородной фазы и анализировали на хроматографе. Состав газовой фазы представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты анализа газовой фазы в опытах по синтезу ЭТБЭ

№ опыта	Температура, °С	Время, мин	Состав газовой фазы, % масс.						
			C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₈	nC ₄ H ₈	трC ₄ H ₈	цисC ₄ H ₈
1	50	0	0,18	0,67	57,55	40,60	0,64	0,21	0,15
		60	0,19	0,69	60,17	37,92	0,66	0,21	0,15
		120	0,20	0,73	62,57	35,44	0,68	0,22	0,15
		180	0,17	0,67	64,65	33,36	0,73	0,24	0,17
		240	0,20	0,79	67,61	30,24	0,74	0,24	0,17
		300	0,21	0,77	70,04	27,76	0,78	0,25	0,18
		360	0,21	0,78	72,68	25,06	0,81	0,26	0,19
		410	0,22	0,79	74,80	22,88	0,81	0,26	0,18

Продолжение таблицы 6

№ опыта	Температура, °C	Время, мин	Состав газовой фазы, % масс.						
2	50	0	0,20	0,68	57,78	40,34	0,64	0,21	0,15
		60	0,20	0,70	59,56	38,53	0,65	0,21	0,15
		120	0,18	0,65	60,88	37,18	0,71	0,23	0,17
		180	0,17	0,65	62,85	35,16	0,74	0,25	0,18
		240	0,19	0,68	65,46	32,47	0,76	0,25	0,18
		300	0,20	0,72	68,01	29,84	0,78	0,26	0,19
		360	0,21	0,74	70,61	27,16	0,81	0,27	0,19
		405	0,20	0,78	72,58	25,13	0,83	0,28	0,20
3	60	0	0,86	0,25	59,72	38,23	0,60	0,19	0,13
		60	0,66	0,16	67,18	30,70	0,82	0,27	0,20
		120	0,75	0,20	75,94	21,71	0,89	0,30	0,21
		180	0,99	0,99	82,44	15,00	0,99	0,33	0,24
		240	0,86	0,22	86,43	10,98	0,97	0,32	0,23
		300	0,86	0,24	87,36	9,95	1,01	0,34	0,24
		360	0,87	0,22	87,63	9,69	1,01	0,34	0,24
		420	1,10	1,10	87,61	9,69	1,01	0,34	0,25
4	70	0	0,57	0,57	57,79	40,53	0,70	0,24	0,17
		30	0,65	0,65	68,52	29,56	0,82	0,27	0,19
		30	0,49	0,11	68,03	30,05	0,84	0,28	0,20
		60	0,70	0,70	77,84	19,98	0,94	0,31	0,23
		90	0,74	0,74	82,11	15,57	1,01	0,33	0,24
		120	0,76	0,76	83,49	14,17	1,01	0,33	0,24
		150	0,76	0,76	82,59	14,03	1,02	0,34	0,25
		180	0,77	0,77	83,68	13,94	1,02	0,34	0,25
		240	0,77	0,77	83,84	13,79	1,02	0,34	0,25

Отбор проб продолжали в течение всего опыта через определенные промежутки времени.

3.1.3 Обработка экспериментальных данных

На основе исходных условий проведения опытов и экспериментальных данных по составу газовой фазы рассчитывали концентрацию изобутилена в каждой точке отбора проб.

Концентрация изобутилена рассчитывается по формуле (22):

$$C_{\text{из-ен}} = \frac{n_{\text{из-ен}}}{V_{\text{см}}}, \quad (22)$$

где $n_{\text{из-ен}}$ – количество молей, моль;

$V_{\text{см}}$ – объем смеси, л.

Количество молей определяется по формуле (23):

$$n_{\text{из-ен}} = \frac{m_{\text{из-ен}}}{M_{\text{из-ен}}}, \quad (23)$$

где $m_{\text{из-ен}}$ – масса изобутилена, г

$M_{\text{из-ен}}$ – молярная масса изобутилена, г/моль.

Необходимо рассчитать объем смеси, используя формулу (24):

$$V_{\text{см}} = V_{\text{из-ен}} + V_{\text{из-ан}} + V_{\text{эт}}, \quad (24)$$

где $V_{\text{из-ен}}$ – объем изобутилена, л;

$V_{\text{из-ан}}$ – объем изобутана, л;

$V_{\text{эт}}$ – объем этанола, л.

Объем смеси для каждого компонента рассчитывается по формуле (25):

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad (25)$$

где m – масса компонента, г;

ρ – плотность компонента при температуре проведения опытов, г/л.

Результаты расчета концентрации изобутилена представлены в таблице

7.

Таблица 7 – Расчетные данные концентрации изобутилена

№ опыта	Время, мин	Сиз-ен, %	Масса C_4H_8 в реакционной массе, г	Сиз-ен, моль/л	$\ln C$
1	0	59,40	77,14	3,100	0,655
	60	62,08	68,94	2,774	0,443
	120	64,56	61,95	2,494	0,397
	180	66,64	56,50	2,261	0,354
	240	69,76	48,92	1,958	0,292
	300	72,24	43,37	1,748	0,243
	360	74,94	37,74	1,515	0,180
	410	76,69	34,30	1,375	0,138
2	0	40,34	79,87	3,181	0,503
	60	38,53	74,04	2,949	0,470
	120	37,18	69,91	2,785	0,445
	180	35,16	64,06	2,551	0,407
	240	32,47	56,80	2,262	0,354
	300	29,84	50,24	2,000	0,301
	360	27,16	44,05	1,755	0,244
	405	25,13	39,65	1,579	0,198
3	0	38,23	42,05	2,817	0,450
	60	30,70	30,10	2,016	0,304
	120	21,71	18,84	1,261	0,101
	180	15,00	11,99	0,802	-0,096
	240	10,98	8,38	0,560	-0,252
	300	9,95	7,51	0,502	-0,294
	360	9,69	7,29	0,486	-0,313
	420	9,69	7,29	0,475	-0,323
4	0	40,53	47,02	2,889	0,461
	30	29,56	28,95	1,779	0,250
	30	30,05	29,64	1,818	0,260
	60	19,98	17,23	1,057	0,024
	90	15,57	12,72	0,782	-0,107
	120	14,17	11,39	0,700	-0,155
	150	14,03	11,38	0,700	-0,155
	180	13,94	11,17	0,686	-0,164
	240	13,79	11,04	0,679	-0,168

Изменение концентрации во времени представлено в виде графика на рисунке 11.

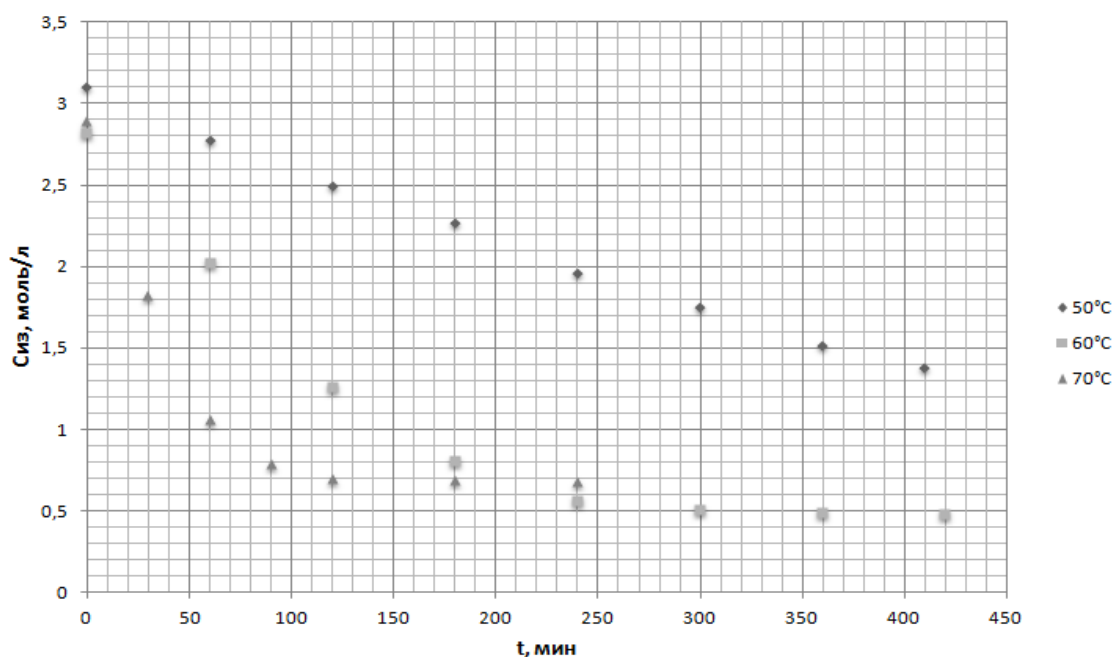


Рисунок 11 – Зависимость концентрации изобутилена от времени при 50,60,70°C

Из графика наглядно видно, что с повышением температуры концентрация изобутилена уменьшается с большей скоростью.

3.2 Разработка математического уравнения скорости реакции синтеза ЭТБЭ и расчет констант скорости

«Наиболее общий подход к кинетическому описанию процесса состоит в его представлении как системы дифференциальных уравнений для скоростей превращения ключевых веществ данной совокупности элементарных реакций» [21].

Реакция синтеза ЭТБЭ является обратимой и протекает при повышенной температуре в присутствии кислотного катализатора по следующей схеме на рисунке 12:

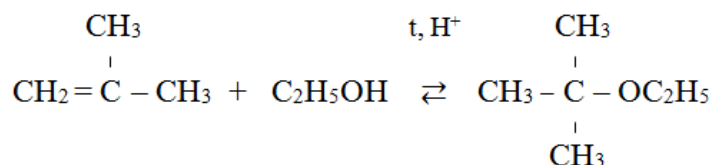


Рисунок 12 – Реакция получения ЭТБЭ

Для данной реакции можно использовать следующее дифференциальное уравнение скорости (26), которое предлагается в многочисленных научных статьях [38]:

$$\frac{dC_{\text{эф}}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{из-ен}}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{из-ен}} - k_{-1} \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{эф}} \quad (26)$$

Для прямой реакции уравнение скорости примет следующий вид уравнение (27):

$$-\frac{dC_{\text{из-ен}}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{из-ен}} \quad (27)$$

Поскольку концентрация катализатора в течение опыта не изменяется объединим концентрацию катализатора с константой (28) и при этом получим новую константу, уравнение (29) примет более простой вид:

$$k'_1 = k_1 \cdot C_{\text{кат}} \quad (28)$$

$$-\frac{dC_{\text{из-ен}}}{d\tau} = k'_1 \cdot C_{\text{из-ен}} \quad (29)$$

Разделим переменные и проведем интегрирования уравнений в левой и правой части, получим уравнение (30):

$$-\ln C_{\text{из-ен}} = -\ln C_{\text{из-ен}}^0 + \ln \tau \quad (30)$$

$$C_{\text{из-ен}} = C_{\text{из-ен}}^0 \cdot e^{-\tau k_1'} \quad (31)$$

Уравнение (30) является линейным; уравнение (31) является нелинейным. По уравнению (31) проведен расчет значений констант скорости путем обработки экспериментальных данных, представленных в таблице, нелинейным методом наименьших квадратов. Результаты расчета представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Значения констант скоростей реакции синтеза ЭТБЭ

№ опыта	Сульфокатионит	Температура, °C	k_1 , л/моль·мин	$\ln k_1$	$1/T \cdot 10^3$
1	Amberlyst 15	50	0,0780	-2,551	3,095
2	Amberlyst 15	50	0,0794	-2,534	3,095
3	Amberlyst 15	60	0,1808	-1,710	3,002
4	Amberlyst 15	70	0,4237	-0,859	2,914

Зависимость константы скорости от температуры представлена на рисунке 13.

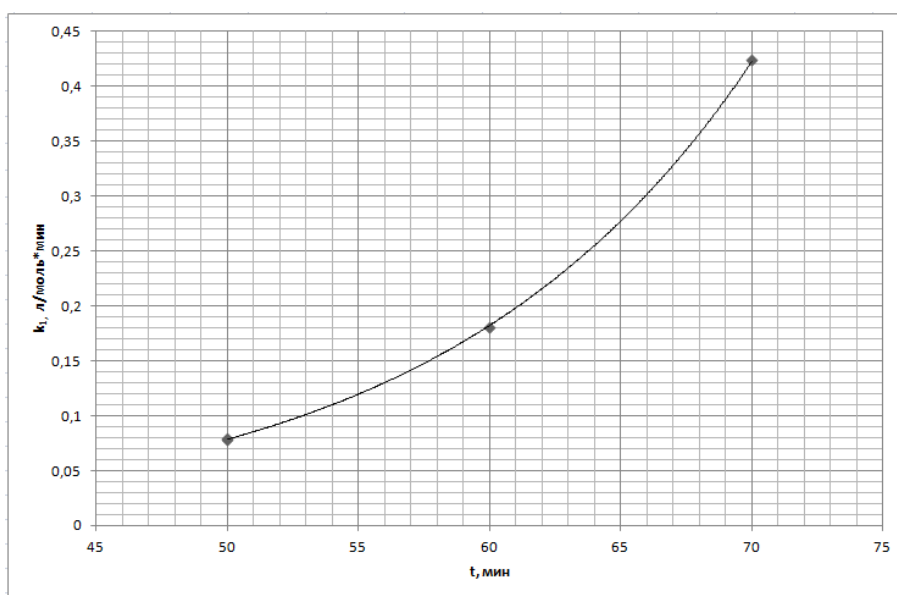


Рисунок 13 – График зависимости константы скорости от температуры

Из графика видно, что константа скорости увеличивается с повышением температуры по экспоненте и мы используем уравнение Аррениуса (32) для математического описания этой зависимости:

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (32)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, л/моль·мин;

$E_{\text{акт}}$ – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,3140 Дж/моль·К;

T – температура, К°.

После логарифмирования левой и правой части получим уравнение (33):

$$\ln k_1 = \ln k_0 - E_{\text{акт}}/RT \quad (33)$$

В координатах $\ln k_1 - 1/T \cdot 10^3$, должны получить прямую линию, зависимость константы скорости от температуры в данных координатах представлен на рисунке 14.

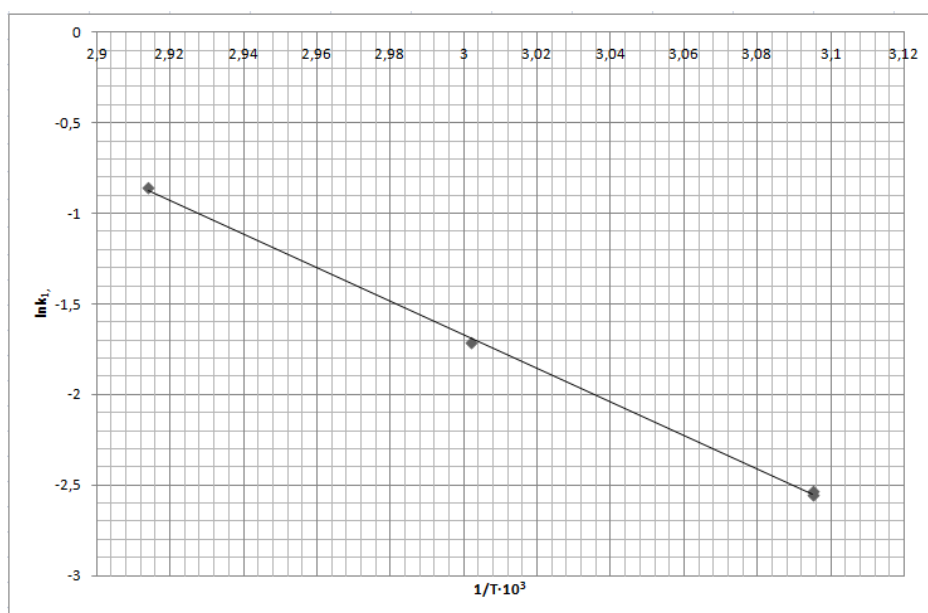


Рисунок 14 – График зависимости $\ln k_1$ от $1/T \cdot 10^3$

Проведена обработка экспериментальных данных, представленных в таблице 8 по уравнению (32) нелинейным методом наименьших квадратов, определены активационные параметры:

$$1) k_0 = 1,27 \cdot 10^{11} \text{ л/моль} \cdot \text{мин.};$$

$$2) E_{\text{акт}} = 75,83 \text{ кДж/моль}.$$

3.3 Расчет реактора синтеза ЭТБЭ

Реактор синтеза ЭТБЭ представляет собой непрерывный реактор идеального вытеснения [25].

Математическое уравнение материального баланса для реактора данного типа при постоянной температуре описывается следующим уравнением (34):

$$-\omega \frac{dC_{\text{из}}}{dl} = k \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{из}} \quad (34)$$

После интегрирования получили уравнение (35):

$$\omega \cdot \ln C_{\text{из}}^0 - \omega \cdot \ln C_{\text{из}}^k = k_1 \cdot C_{\text{кат}} \cdot L \quad (35)$$

Выразим линейную скорость ω через объемную скорость W в уравнении (36):

$$\omega = \frac{W}{S_{\text{св}}} \quad (36)$$

Получили следующую формулу расчета (37):

$$W = - \frac{k \cdot C_{\text{кат}} \cdot L \cdot S_{\text{св}}}{\ln C_{\text{из}0} - \ln C_{\text{из}k}} \quad (37)$$

где W – объемная скорость, л/мин.;

k – константа скорости реакции, л/моль·мин.;

$C_{\text{кат}}$ – концентрация катализатора, моль;

L – высота катализаторного слоя, дм;

$S_{\text{св}}$ – свободная площадь сечения трубок, дм²;

$C_{\text{из}^0}$ – концентрация изобутилена начальная, моль/л;

$C_{\text{из}^k}$ – концентрация изобутилена конечная, моль/л.

Исходные данные для расчета реактора:

- объем загруженного катализатора: $V_{\text{р.з.}} = 15,6 \text{ м}^3$ или 15600 л;
- катализатор – макропористый сульфокатионит Амберлист 15, ПСОЕ = 5,0 моль/кг;
- удельный объем набухшего сульфокатионита: $V_{\text{уд.об}} = 3,43 \text{ см}^3/\text{г}$ или 3,43 л/кг;
- длина трубок $L_{\text{трубок}} = 7 \text{ м}$ или 70 дм;
- исходная ИИФ содержит 20 % масс. изобутилена;
- молярное отношение этанол:изобутилен = 1:1, степень превращения изобутилена составляет 90 % при 50°C, 84 % при 60°C, 76 % при 70°C;
- плотность матрицы сульфокатионита = 1,5 кг/л.

Найдем массу загруженного в реактор катализатора на сухой вес по формуле (38):

$$m_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{р.з.}}}{V_{\text{уд.об}}}, \quad (38)$$

где $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, кг;

$V_{\text{р.з.}}$ – объем реакционной зоны, л;

$V_{\text{уд.об.}}$ – удельный объем катализатора, л/кг.

$$m_{\text{кат}} = \frac{15600 \text{ л}}{3,43 \text{ л/кг}} = 4548,1 \text{ кг}$$

Объем реакционной массы находится по формуле (39):

$$V_{p.m.} = V_{p.z.} - V_{кат}, \quad (39)$$

где $V_{кат}$ – объем катализатора, л.

Неизвестный объем катализатора определим по формуле (40):

$$V_{кат} = \frac{m_{кат}}{\rho_{кат}}, \quad (40)$$

где $\rho_{кат}$ – плотность матрицы сульфокатионита, кг/л.

$$V_{кат} = \frac{4548,1 \text{ кг}}{1,5 \text{ кг/л}} = 3032,1 \text{ л}$$

Найдем значение объема реакционной массы:

$$V_{p.m.} = 15600 \text{ л} - 3032,1 \text{ л} = 12567,9 \text{ л}$$

Найдем концентрацию катализатора по формуле (41):

$$C_{кат} = \frac{n_{кат}}{V_{p.m.}} = \frac{m_{кат} \cdot \text{ПСОЕ}}{V_{p.m.}}, \quad (41)$$

где $C_{кат}$ – концентрация катализатора, моль;

$n_{кат}$ – количество катализатора, моль;

$V_{p.m.}$ – объем реакционной массы, л.

$$C_{кат} = \frac{4548,1 \text{ кг} \cdot 5 \text{ моль/кг}}{12567,9 \text{ л}} = 1,809 \text{ моль}$$

Свободная площадь сечения трубок находится по формуле (42):

$$S_{св} = \frac{V_{p.m.}}{L}, \quad (42)$$

где L – длина трубок, дм.

$$S_{\text{св}} = \frac{12567,9 \text{ дм}^3}{70 \text{ дм}} = 179,5 \text{ дм}^2$$

Расчет концентрации начальной концентрации изобутилена проведем для 100 г ИИФ. Рассчитаем начальную концентрацию изобутилена в реакционной зоне при 50°C по формуле (43):

$$C_{\text{из-ен } 0} = \frac{n_{\text{из-ен}}}{V_{\text{р.м.}}}, \quad (43)$$

где $n_{\text{из-ен}}$ – количество изобутилена, моль;

$V_{\text{р.м.}}$ – объем реакционной массы, л.

Количество изобутилена можно найти по формуле (44):

$$n_{\text{из-ен}} = \frac{m_{\text{из-ен}}}{M_{\text{из-ен}}}, \quad (44)$$

где $m_{\text{из-ен}}$ – масса изобутилена, г;

$M_{\text{из-ен}}$ – молярная масса изобутилена, г/моль.

$$n_{\text{из-ен}} = \frac{20 \text{ г}}{56,11 \text{ г/моль}} = 0,357 \text{ моль}$$

Объем реакционной массы находится по формуле (45):

$$V_{\text{р.м.}} = V_{\text{из-ен}} + V_{\text{из-ан}} + V_{\text{эт}}, \quad (45)$$

где $V_{\text{из-ен}}$ – объем изобутилена, л;

$V_{\text{из-ан}}$ – объем изобутена, л;

$V_{\text{эт}}$ – объем этанола, л.

Объем каждого компонента определяется по формуле (46):

$$V^{50} = \frac{m}{\rho_{50}}, \quad (46)$$

где m – масса компонента, г;

ρ_{50} – плотность, г/см³.

Массу этанола нашли по формуле (47):

$$m_{\text{эт}} = n_{\text{эт}} \cdot M_{\text{эт}}, \quad (47)$$

где $n_{\text{эт}}$ – количество этанола, оно равно количеству изобутилена, моль;

$M_{\text{эт}}$ – молярная масса этанола, г/моль.

$$m_{\text{эт}} = 0,357 \text{ моль} \cdot 46,07 \text{ г/моль} = 16,4 \text{ г}$$

$$V_{\text{из-ен}}^{50} = \frac{20 \text{ г}}{0,558 \text{ г/см}^3} / 1000 = 0,0358 \text{ л}$$

$$V_{\text{из-ан}}^{50} = \frac{80 \text{ г}}{0,518 \text{ г/см}^3} / 1000 = 0,1544 \text{ л}$$

$$V_{\text{эт}}^{50} = \frac{16,4 \text{ г}}{0,763 \text{ г/см}^3} / 1000 = 0,0215 \text{ л}$$

Вернемся к расчету объема реакционной массы и начальной концентрации изобутилена:

$$V_{\text{р.м.}} = 0,0358 \text{ л} + 0,1544 \text{ л} + 0,0215 \text{ л} = 0,2108 \text{ л}$$

$$C_{\text{из-ен } 0} = \frac{0,357 \text{ моль}}{0,2108 \text{ л}} = 1,694 \text{ моль/л}$$

Так как степень превращения изобутилена при 50°C составляет 90%, конечная концентрация будет равна:

$$C_{\text{из-ен к}} = 0,1694 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем плотность реакционной массы по формуле (48):

$$\rho = \frac{m_{p.m.}}{V_{p.m.}} \quad (48)$$

Концентрация в реакционной массе компонентов в %масс. составляет:

$$C_{\text{из-ен}} = \frac{20 \text{ г}}{116,4 \text{ г}} \cdot 100\% = 17,18 \text{ \%масс.}$$

$$C_{\text{из-ан}} = \frac{80 \text{ г}}{116,4 \text{ г}} \cdot 100\% = 68,73 \text{ \%масс.}$$

$$C_{\text{эт}} = \frac{16,4 \text{ г}}{116,4 \text{ г}} \cdot 100\% = 14,09 \text{ \%масс.}$$

$$\rho = \frac{0,1164 \text{ кг}}{0,2108 \text{ л}} = 0,552 \text{ кг/л}$$

Подставим найденные значения в уравнение (37): константу, концентрацию катализатора, свободную площадь трубок, начальную и конечную концентрацию изобутилена и рассчитаем объемную скорость:

$$W = \frac{0,078 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин} \cdot 1,809 \frac{\text{гмоль}}{\text{л}} \cdot 70 \text{ дм} \cdot 179,5 \text{ дм}^2}{\ln 1,694 + \ln 0,1694} = 46231,8 \text{ л/час}$$

Приведенный расчет показывает, что при указанных выше исходных данных в реактор подают 46231,8 л/час.

3.4 Материальный баланс реактора синтеза ЭТБЭ

Для расчёта материального баланса установки изобразим схему материальных потоков (рисунок 15):

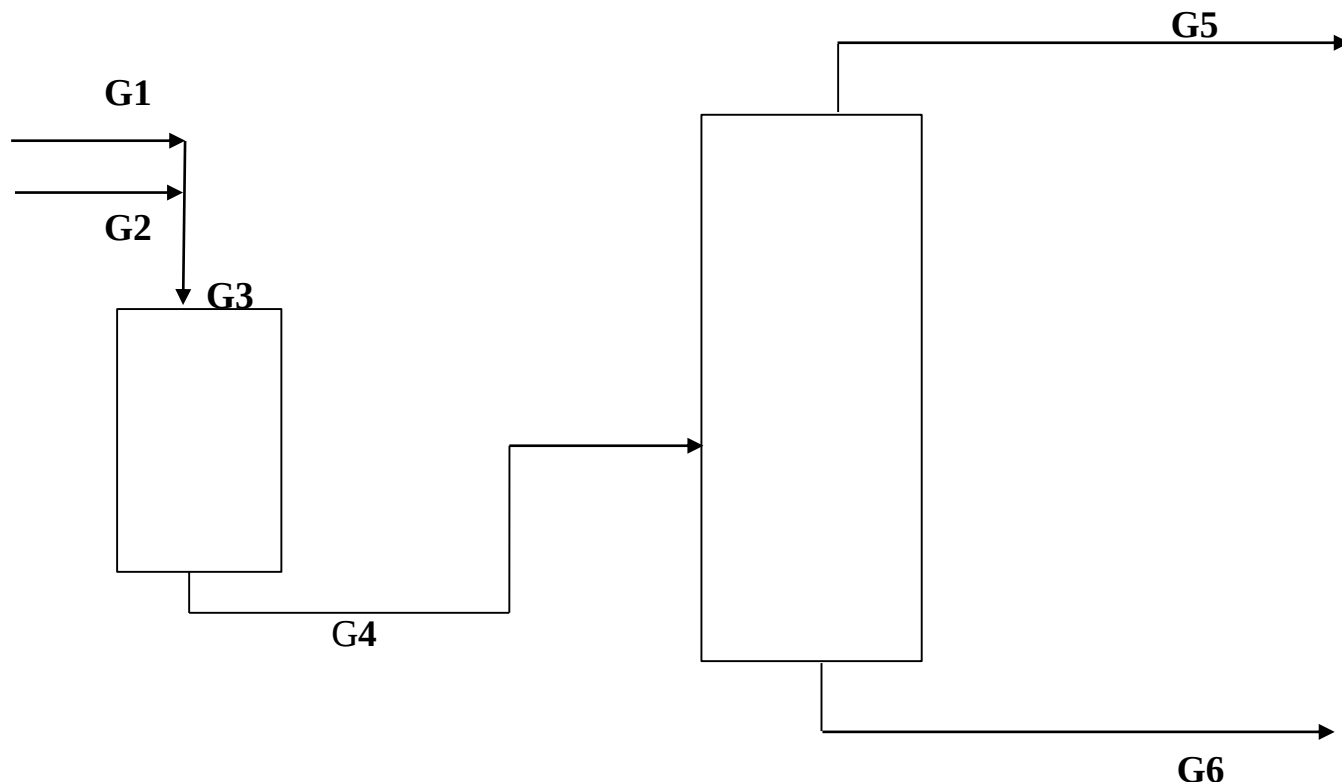


Рисунок 15 - Схема материальных потоков: G1– подача изобутан-изобутиленовой фракции; G2 – подача этанола; G3 – этанол и изобутан-изобутиленовая фракция; G4 – этанол, вода, ЭТБЭ, трет-бутиловый спирт (ТБС), изобутан, изобутилен; G5 – выход изобутана и изобутилена; G6 – выход этанола, воды, ЭТБЭ, ТБС

Исходные данные для расчёта материального баланса:

- в реактор подается 25519,95 кг/час реакционной массы, которая содержит этанол и ИИФ, с содержанием изобутана 20 % масс.;
- плотность реакционной массы при 50°C составляет 0,552 кг/л, в реакционной массе содержится компоненты: изобутилен – 17,18 %масс., изобутан – 68,73 %масс., этанол – 14,09 % масс.;
- в этаноле содержание воды составляет 0,2 %;
- вода реагирует с изобутиленом и образует трет-бутиловый спирт (ЭТБЭ).

Далее рассчитаем потоки.

Подача реакционной массы ИИФ и этанола рассчитывается по формуле (49):

$$G_{p.m.} = W \cdot \rho, \quad (49)$$

где W – объемная скорость, л/час;

ρ – плотность реакционной массы, кг/л.

$$G_{p.m.} = 46231,8 \text{ кг/ч} \cdot 0,552 \text{ кг/л} = 25519,95 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем, сколько подавалось изобутилена по формуле (50):

$$G_{из-ен} = \frac{G_{p.m.} \cdot G_{из-ен}}{100\%}, \quad (50)$$

где $G_{из-ен}$ – содержание изобутилена в смеси, кг/ч.

$$G^0_{из-ен} = \frac{25519,95 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 17,18\%}{100\%} = 4384,3 \text{ кг/ч}$$

Изобутана подавалось:

$$G^0_{из-ан} = \frac{25519,95 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 68,73\%}{100\%} = 17539,9 \text{ кг/ч},$$

где $G_{из-ан}$ – содержание изобутана в смеси, кг/ч.

Содержание изобутилена и изобутана из кг/ч переведем в моль/ч.

Для изобутилена, формула (51):

$$F_{из-ен} = \frac{G_{из-ен} \cdot 1000}{M_{из-ен}}, \quad (51)$$

где $F_{из-ен}$ – мольное соотношение изобутилена, моль/ч;

$M_{\text{из-ен}}$ – молярная масса изобутилена г/моль.

$$F_{\text{из-ен}} = \frac{4384,3 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000}{56,11 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 78137,6 \text{ моль/ч}$$

Для изобутана, формула (52):

$$F_{\text{из-ан}} = \frac{G_{\text{из-ан}} \cdot 1000}{M_{\text{из-ан}}}, \quad (52)$$

где $F_{\text{из-ан}}$ – мольное соотношение изобутана, моль/ч;

$M_{\text{из-ан}}$ – молярная масса изобутана, г/моль.

$$F_{\text{из-ан}} = \frac{17539,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000}{58,12 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 301787,7 \text{ моль/ч}$$

На 1 моль изобутилена приходится 1 моль этанола, равенство (53):

$$MO = \frac{F_{\text{эт}}}{F_{\text{из-ен}}} = 1 \text{ моль}, \quad (53)$$

где MO – мольное отношение этанола к изобутилену.

Так как их соотношение равно 1, значит $F_{\text{эт}} = F_{\text{из-ен}} = 78137,6 \text{ моль/ч}$.

Переведём количество этанола из моль/ч в кг/ч:

$$G_{\text{эт}} = 78137,6 \text{ моль/ч} \cdot 46,07 \text{ г/моль} / 1000 = 3599,8 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем, сколько подавалось воды в смеси по формуле (54):

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{эт}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{100\%}, \quad (54)$$

где G_{H_2O} – содержание воды в смеси, кг/ч;

C_{H_2O} – содержание воды в этаноле, %.

$$G_{H_2O} = \frac{3599,8 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 0,2\%}{100\%} = 7,2 \text{ кг/ч}$$

Этанол без содержания воды рассчитывается по формуле (55):

$$G_{\text{эт. без воды}} = G_{\text{эт}} - G_{H_2O} \quad (55)$$

$$G_{\text{эт без воды}} = 3599,8 \text{ кг/ч} - 7,2 \text{ кг/ч} = 3592,6 \text{ кг/ч}$$

Переведем в моль/ч по формуле (56):

$$F_{\text{эт. без воды}} = \frac{G_{\text{эт без воды}} \cdot 1000}{M_{\text{эт}}}, \quad (56)$$

где $M_{\text{эт}}$ - молярная масса этанола, г/моль.

$$F_{\text{эт без воды}} = \frac{3592,6 \text{ кг/ч} \cdot 1000}{46,07 \text{ г/моль}} = 77981,3 \text{ моль/ч}$$

$$F_{H_2O} = \frac{7,2 \text{ кг/ч} \cdot 1000}{18,02 \text{ г/моль}} = 399,6 \text{ моль/ч}$$

По уравнению (57) определим сколько прореагировало изобутилена:

$$X_{\text{из-ен}} = \frac{G_{\text{из-ен}}^0 - G_{\text{из-ен}}^{\text{конеч}}}{G_{\text{из-ен}}^0} \cdot 100\% = 90\% \quad (57)$$

Конечного количества изобутилена нам неизвестно, поэтому, решим уравнение, чтобы его найти:

$$90\% = \frac{4384,3 \text{ кг/ч} - G_{\text{из-ен}}^{\text{конеч}}}{4384,3 \text{ кг/ч}} \cdot 100\%$$

$$G_{\text{из-ен}}^{\text{конеч}} = 438,4 \text{ кг/ч}$$

Переведем в моль/ч:

$$F_{\text{из-ен}}^{\text{конеч}} = \frac{438,4 \text{ кг/ч} \cdot 1000}{56,11 \text{ г/моль}} = 7813,2 \text{ моль/ч}$$

Прореагировавшего изобутилена получим:

$$\Delta G_{\text{из-ен}} = 4384,3 \text{ кг/ч} - 438,4 \text{ кг/ч} = 3945,9 \text{ кг/ч}$$

Переведем полученное количество изобутилена в моль/ч:

$$\Delta F_{\text{из-ен}} = \frac{3945,9 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000}{56,11 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 70324,4 \text{ моль/ч}$$

Прореагировавший изобутилен пойдет на образование трет-бутилового спирта.

Решим уравнение (58), чтобы найти конечное количество воды в смеси:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{конеч}}}{G_{\text{H}_2\text{O}}^0} \cdot 100\% = 0,2\% \quad (58)$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{конеч}} = 1,8 \text{ кг/ч}$$

Переведем конечное количество воды в моль/ч:

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{конеч}} = \frac{1,8 \text{ кг/ч} \cdot 1000}{18,02 \text{ г/моль}} = 99,9 \text{ моль/ч}$$

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = 7,2 \text{ кг/ч} - 1,8 \text{ кг/ч} = 5,4 \text{ кг/ч}$$

Переведем полученное количество воды в моль/ч по формуле (59):

$$\Delta F_{H_2O} = \frac{\Delta G_{H_2O}}{M_{H_2O}}, \quad (59)$$

где M_{H_2O} - молярная масса воды, г/моль.

$$\Delta F_{H_2O} = \frac{5,4 \text{ кг/ч} \cdot 1000}{18,02 \text{ г/моль}} = 299,7 \text{ моль/ч}$$

Количество прореагировавшего трет-бутилового спирта рассчитаем по формуле (60):

$$\Delta G_{TBC} = \Delta F_{H_2O} \cdot M_{TBC} \quad (60)$$

$$\Delta G_{TBC} = \frac{299,7 \text{ моль/ч} \cdot 74,12 \text{ г/моль}}{1000} = 22,2 \text{ кг/ч}$$

Переведем полученное значение в моль/ч:

$$\Delta F_{TBC} = \frac{22,2 \text{ кг/ч} \cdot 1000}{74,12 \text{ г/моль}} = 299,7 \text{ моль/ч}$$

Рассчитаем по (61) формуле сколько эфира прореагировало:

$$\Delta F_{из-ен}^{эф} = \Delta F_{из-ен} - \Delta F_{H_2O} \quad (61)$$

$$\Delta F_{из-ен}^{эф} = 70324,4 \text{ моль/ч} - 299,7 \text{ моль/ч} = 70024,7 \text{ моль/ч}$$

Количество прореагировавшего этилена равно количеству прореагировавшего эфира:

$$\Delta F_{эт} = \Delta F_{из-ен}^{эф} = F_{эф}$$

Поэтому, количество прореагировавшего этилена рассчитаем по формуле (62):

$$\Delta G_{\text{эт}} = \Delta F_{\text{из-ен}}^{\text{эф}} \cdot M_{\text{эт}} \quad (62)$$

$$\Delta G_{\text{эт}} = \frac{70024,7 \text{ моль/ч} \cdot 46,07 \text{ г/моль}}{1000} = 3226 \text{ кг/ч}$$

Количество прореагировавшего эфира рассчитаем по формуле (63):

$$\Delta G_{\text{эф}} = \Delta F_{\text{из-ен}}^{\text{эф}} \cdot M_{\text{эф}} \quad (63)$$

$$\Delta G_{\text{эф}} = \frac{70024,7 \text{ моль/ч} \cdot 102,2 \text{ г/моль}}{1000} = 7156,5 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество этанола на выходе по формуле (64):

$$G_{\text{эт}} = G_{\text{эт}}^0 - \Delta G_{\text{эт}} \quad (64)$$

$$G_{\text{эт}} = 3592,6 \text{ кг/ч} - 3226 \text{ кг/ч} = 366,6 \text{ кг/ч}$$

Переведем количество этанола на выходе в моль/ч:

$$F_{\text{эт}} = \frac{366,6 \text{ кг/ч} \cdot 1000}{46,07 \text{ г/моль}} = 7957,5 \text{ моль/ч}$$

Все расчеты потоков сведем в таблицу 9:

Таблица 9 – Таблица материального баланса

Наименование	1 поток			2 поток			3 поток		
	кг/ч	моль/ч	% масс	кг/ч	моль/ч	% масс	кг/ч	моль/ч	% масс
Этанол	3592,6	77981,3	99,8	-	-	-	3592,6	77981,3	14,1
Изобутан	-	-	-	17539,9	301787,7	80,0	17539,9	301787,7	68,7
Изобутилен	-	-	-	4384,3	78137,6	20,0	4384,3	78137,6	17,2
Вода	7,2	399,6	0,2	-	-	-	7,2	399,6	0,02
ЭТБЭ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ТБС	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ИТОГО	3599,8	78380,9	100,00	21924,2	379925,3	100,00	25524,0	458306,2	100,00

Продолжение таблицы 9

Наименование	4 поток			5 поток			6 поток		
	кг/ч	моль/ч	% масс	кг/ч	моль/ч	% масс	кг/ч	моль/ч	% масс
Этанол	366,6	7957,5	1,4	-	-	-	366,6	7957,5	4,9
Изобутан	17539,9	301787,7	68,7	31775,1	546715,4	98,6	-	-	-
Изобутилен	438,4	7813,2	1,7	438,4	7813,2	1,4	-	-	-
Вода	1,8	99,9	0,007	-	-	-	1,8	99,9	0,02
ЭТБЭ	7156,5	70024,7	28,0	-	-	-	7156,5	70024,7	94,8
ТБС	22,2	299,7	0,09	-	-	-	22,2	299,7	0,3
ИТОГО	25525,4	387982,7	100,00	32213,5	554528,6	100,00	7547,1	78381,8	100,00

Расчет %масс. производится по формуле (65):

$$\% \text{ масс} = \frac{m_{\text{комп}}}{m_{\text{общ}}} \cdot 100, \quad (65)$$

где $m_{\text{комп}}$ – масса компонента, кг/ч;

$m_{\text{общ}}$ – общая масса компонента, кг/ч.

По уравнению (32) рассчитаем константу скорости реакции при температуре 40°C:

$$e^{-E_{\text{акт}}/RT} = 2,24 \cdot 10^{-13};$$

$$k_0 = 0,0284 \text{ л/моль} \cdot \text{мин.}$$

Сравнив константы скорости реакции при температуре 40 и 50 °C (0,0284 л/моль·мин. < 0,0780 л/моль·мин.), будет видно, что при пониженной температуре увеличится производительность реактора синтеза ЭТБЭ со степенью превращения изобутилена с 90 % до 93 %.

Расчёт материальных потоков реактора синтеза ЭТБЭ позволил детально рассмотреть, какие продукты и в каком количестве участвуют в процессе, по принципиальной схеме получения МТБЭ; какие продукты выводятся из реакции, а какие участвуют, а также сколько килограмм продукта в час расходуется на каждую из стадий.

Заключение

За время выполнения выпускной квалификационной работы проведена следующая работа:

- изучен промышленный процесс получения метил-третбутилового эфира в ООО «Тольяттикаучук»;
- изучены научно-техническая литература и закономерности процесса получения этил-третбутилового эфира, использование этил-третбутилового эфира в роли высокооктановой добавки к топливу;
- выявлены преимущества получения этил-третбутилового эфира наряду с метил-третбутиловым эфиром;
- проведена обработка экспериментальных данных по изучению скорости реакции синтеза этил-третбутилового эфира в интервале температур 50°C-70°C с использованием кислотного катализатора Amberlyst 15;
- рассчитаны константы скорости реакции (k_1 при 50°C = 0,0780 л/моль·мин.; k_1 при 50°C = 0,0794 л/моль·мин.; k_1 при 60°C = 0,1808 л/моль·мин.; k_1 при 70°C = 0,4237 л/моль·мин.) и активационные параметры ($k_0 = 1,27 \cdot 10^{11}$ л/моль·мин.; $E_{\text{акт}} = 75,83$ кДж/моль);
- проведен анализ взаимодействия изобутилена с этанолом;
- проведен расчет производительности реактора синтеза этил-третбутилового эфира при температуре процесса 50°C (59256 тонн в год), выполнен расчет материальных потоков. Расчёт материальных потоков реактора синтеза ЭТБЭ позволил детально рассмотреть, какие продукты и в каком количестве участвуют в процессе.

Производство ЭТБЭ (этил-третбутиловый эфир) для получения экологического биотоплива является актуальным в настоящее время, данная работа представляет интерес для многих читателей.

Список используемых источников

1. Буянов Е.А, Телешова Л.Д. Процесс синтеза МТБЭ - Учебно-методическое пособие, ООО «Тольяттикаучук». 2018.
2. Винник М.И., Образцов П.А. Механизм дегидратации спиртов и гидратации олефинов в растворах кислот. «Успехи химии», 1990, т. 59, вып. 1, с. 106-131.
3. Гельферих Ф. Иониты (основы ионного обмена). 1962. 7-20 с.
4. Голубев И. А. Основы технологии нефтехимического синтеза и производство присадок. Учебное пособие - М.: ГАНГ им. И. М. Губкина, 1996. – 116 с.
5. Гутаревич Ю.Ф., Говорун А.Г., Корпач А.А. Двигателестроение, 2004, №1, 40-41 с.
6. Дьяконова Ю.В., Аллагузина А.И., Гильмутдинов А.Т. Исследование метода получения высокооктановой кислородсодержащей присадки в моторное топливо // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 5(74). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/9415> (дата обращения 13.05.2022).
7. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С, Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. 1978. 13-25с.
8. Зуева Е. О. К вопросу перепрофилирования установки производства метил – трет – бутилового эфира на ОАО «АНХК» на выпуск новой продукции. Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2014. – Том 1, № 1 – с. 121 –129.
9. Зыкова Д.Д. Химия. Общая химическая технология органических веществ. 1966. 527с.
10. Ионообменные смолы и их свойства – Журнал АКВА-ТЕРМ [Электронный ресурс] –URL: https://aqua-therm.ru/articles/articles_217.html (дата обращения 13.06.2021).

11. Капустин П.П., Елизаров Д.В., Кузьмин В.З., Дьяконов С.Г. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. Иваново. 1997. С. 94-99.
12. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация – М.: Химия, 1971.
13. Коренев К.Д., Заворотный В.А., Белов П.С., Капустин П.П. Сульфокатиониты - катализаторы современных нефтехимических процессов. 1990.
14. Кузьмин В.З. Исследование и разработка процессов получения метил-алкиловых и метил-алкениловых эфиров. Диссертация. 2002. – 151с.
15. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса получения изобутилена путем дегидратации раствора триметилкарбинола. /Г.Б Минигалиев, П.П. Капустин, Д.В. Елизаров, Ф.А. Абдулкашاپова. Межвузовский темат. сб. науч. тр. «Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии» изд-во «Мастер Лайн» Казань, КГТУ, 2001, С. 187-192.
16. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры - М.:Химия, 1986. 118 с.
17. Павлов С.Ю., Карпов Н.Л. - Патент. Россия №2083541. Способ получения изобутилена из метил - или этил- третбутилового эфира.
18. Патент России № 2086527 «Способ получения третбутанола», дата подачи 07.08.95, МПК 6С07 С31/12.
19. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. М.: Химия. 1973. 216 с.
20. Постановление Правительства РФ от 01.12.2009 N 982 (ред. От 04.07.2020) «Об утверждении единого перечня продукции, подлежащей обязательной сертификации, и единого перечня продукции, подтверждение соответствия которой осуществляется в форме принятия декларации о соответствии» (с изм. и доп., вступ. В силу с 27.12.2018). [Электронный ресурс]. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_94853/ (дата обращения 25.04.2022).

21. Рабинович В.А., Хавин З.Я., Краткий химический справочник. Издание 2-е, исправленное и дополненное. Под ред. Канд хим. Наук Рабиновича В.А. 1978. 280, 376, 350-351с.
22. Созинов Г.А. Получение изобутилена высокой чистоты из углеводородных фракций C_4 на ионитном формованном катализаторе КУ-2ФПП. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977, №4, 1-3с.
23. Способ получения метил-третбутилового эфира [Электронный ресурс]. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2259992C1/ru> (дата обращения: 28.04.2022).
24. Шаронов К.Г., Мишенцева Ю.Б., Рожнов А.М., Мирошниченко Е.А., Корчатова Л.И., Журнал Хим. Термодинамика, 1991. 23 с.
25. Шириязданов Р. Р. Получение этил – трет – бутилового эфира из биоспиртов на цеолитах. Башкирский химический журнал. 2011. Том 18, № 2 – С. 48 – 51.
26. Шпак В.С., Шаповалов О.И., Карташов Ю.И., Румянцев В.Н., Сердюк В.В., Ашкинази Л.А., Топливный этанол и экология, Химическая промышленность, т.83, №2, 2006, 89-96 с.
27. Электронный ресурс «Общие сведения об изобутилене» [Электронный ресурс] URL: [Wikipedia.org/wiki/изобутилен](https://wikipedia.org/wiki/изобутилен) (дата обращения 10.05.2022).
28. Этанол – Химический справочник [Электронный ресурс] –URL: <https://chem.ru/jetanol.html> (дата обращения 15.05.2022)
29. Этерификация ионообменный катализ – Справочник химика [Электронный ресурс] –URL: <https://www.chem21.info/info/974675/> (дата обращения 27.05.2021).
30. Abella L., Caspillo P. Study of the kinetics of dehydration of tert butanol catalyzed by ion exchange resins. Int. J. Chem Kinet. 1999-31 №12 p.854-860.
31. Badia J. H., Fité C., Bringué R., Ramirez E. and Cunill F. Chem. Eng. J., 2016, 61, 1054.

32. Badia J. H., Fité C., Bringué R., Ramirez E. and Cunill F. Chem. Eng. J., 2019, 356, 219.
33. Brockwell H.L., Sarathy P.R., Trotta R. Synthesize ethers. Hydrocarbon Processing. 1991. p. 133-141.
34. Hong Y. ETBE as an additive in gasoline: advantages and disadvantages, Linkopings universitet, Sweden, 2006. Pages 1-8.
35. Jordi Hug Badia, Carles Fite, Roger Bringue, Eliana Ramirez and Montserrat Iborra, Liquid-phase synthesis of tert-butyl ether catalysed by ion-exchange resins: kinetic modeling through in-depth model discrimination, Reaction Chemistry & Engineering, Volume: 6, Issue: 1, Pages: 165-172. 2006.
36. Mikus V., Ridzonova M., Dteltenpohl P. Fuel additives production: ethyl-t-butyl ether, a case study, Acta Chimica Slovaca, Vol.6, No. 2, 2013, p 211-226.
37. Ndaba B., Chiyanzu I. and Marx S., Biotechnol. Rep., 2015, 8.
38. Oktar N., Murtezaoglu K., Dogu G., Dogu T. Dynamic analysis of adsorption equilibrium and rate parameters of reactants and products in MTBE, ETBE and TAME production. Can J Chem Eng. 1999;77:p.406–412.
39. R. González, «The effectiveness of Amberlist 35 in the synthesis of ETBE from ethanol C₄». Dissertation. University of Barcelona, 2011.
40. Słomkiewicz P. M. The gas phase n-propyl-tert-butyl ether synthesis, Appl. Catal. A Gen. 313. 2006. 74-85.
41. Torck B., Convers A., Asselineau L., Hellin M., Process for manufacturing and recovering methyl tert butyl ether, US Patent 4310710, 1982.
42. Vinokurov V., Bardin M., Hussin A. Technical Aspects of ETBE for Large-Scale use as Gasoline Improver, Article in Energy Technology, February 2014.