

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)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация процесса получения метил-трет-бутилового эфира

Обучающийся

Т.А. Халдеева

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

канд. тех. наук, доцент П.П. Капустин

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

Тольятти 2022

Аннотация

Бакалаврскую работу выполнила: Халдеева Т.А.

Тема работы: «Оптимизация процесса получения метил-трет-бутилового эфира».

Научный руководитель: канд. тех. наук, доцент, Капустин П.П.

Ключевые слова: МТБЭ, производительность, фракция, степень превращения, материальный баланс, метил-трет-бутиловый эфир.

Объектом исследования является метил-трет-бутиловый эфир. В связи с высоким спросом на МТБЭ производителям приходится увеличивать мощность производств, открывать новые установки, искать более активные катализаторы и разрабатывать более подходящие режимы, для того чтобы увеличить объёмы выпуска.

Цель бакалаврской работы: повышение производительности товарного МТБЭ на установке ООО «Тольяттикаучук» оптимизацией технологического режима работы реакторного блока.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- проанализировать существующую технологию получения метил-трет-бутилового эфира на предприятии ООО «Тольяттикаучук»;
- провести анализ сырья и материалов, используемых для получения метил-трет-бутилового эфира на ООО «Тольяттикаучук»;
- провести анализ опытно-промышленных испытаний работы установки с повышенным содержанием изобутилена в разбавленной С4-фракции;
- разработать оптимальный технологический режим работы реакторного блока;
- рассчитать материальный баланс процесса получения МТБЭ на подобранный оптимальный режим.

Актуальность работы, цель и задачи описаны во введении.

В первом разделе проведен обзор существующих антидетонационных присадок, выявлены преимущества МТБЭ как антидетонационной присадки, рассмотрены способы получения МТБЭ.

Во втором разделе изучена и проанализирована существующая технологическая схема синтеза метил-трет-бутилового эфира, рассмотрены используемое сырье, материалы и характеристика получаемой продукции на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

В третьем разделе выполнены исследование влияния концентрации изобутилена в исходном сырье на процесс получения метил-трет-бутилового эфира, рассчитан материальный баланс на подобранную оптимальную концентрацию изобутилена в разбавленной фракции С4 и увеличенную нагрузку на два параллельно работающих реактора.

Выпускная квалификационная работа состоит из: пояснительной записки, изложенной на 46 страницах, включает 12 таблиц и 14 рисунков.

Выпускная квалификационная работа включает в себя: введение, литературный обзор, технологическую и расчетную часть, заключение, список используемых источников из 34 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Литературный обзор	6
1.1 Виды антидетонационных присадок	6
1.2 Преимущества МТБЭ.....	8
1.4 Изучение различных технологий получения МТБЭ.....	14
1.4.1 Технология компании «Chemische Werke Huels»	14
1.4.2 Технология компании «IFP»	15
1.4.3 Технология компании «Erdolchemie».....	16
2 Технологическая часть	19
2.1 Общая характеристика производства	19
2.3 Описание технологической схемы получения МТБЭ на ООО«Тольяттикаучук».....	20
3 Расчетная часть.....	27
3.1 Материальный баланс на проектную мощность	27
3.1.1 Схема материальных потоков производства	27
3.2 Анализ результатов проведения ОПИ работы установки с высоким содержанием изобутилена в шихте.	31
3.3 Материальный баланс по результатам ОПИ на выбранный оптимальный режим.....	38
Заключение	43
Список используемой литературы и используемых источников.....	44

Введение

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) - является простым эфиром, который используется как высокооктановая добавка к моторному топливу. Во всем мире потребление МТБЭ достигло в настоящее время более 20 миллионов тонн/год. МТБЭ не токсичный экологически чистый элемент в составе бензина. Данная добавка улучшает экологические свойства топлива и вызывает снижение в атмосферу выбросов при сгорании. В России МТБЭ потребляется более чем 1,5 млн. т/год.

В связи с высоким спросом на МТБЭ производителям приходится увеличивать мощность производств, открывать новые установки, искать более активные катализаторы и разрабатывать более подходящие режимы, для того чтобы увеличить объёмы выпуска.

Процесс получения МТБЭ заключается во взаимодействии изобутилена и метанола с применением кислотного катализатора.

Цель бакалаврской работы: повышение выпуска товарного МТБЭ на установке ООО «Тольяттикаучук» оптимизацией технологического режима работы реакторного блока [1].

Задачи бакалаврской работы:

- проанализировать существующую технологию получения метил-трет-бутилового эфира на предприятии ООО «Тольяттикаучук»;
- провести анализ сырья и материалов, используемых для получения метил-трет-бутилового эфира на ООО «Тольяттикаучук»;
- провести анализ ОПИ работы установки с повышенным содержанием изобутилена в разбавленной С4 фракции;
- разработать оптимальный технологический режим работы реакторного блока;
- рассчитать материальный баланс процесса получения МТБЭ.

1 Литературный обзор

1.1 Виды антидетонационных присадок

Автомобильный бензин – главный вид топлива для автомобильных двигателей. Он состоит из смеси углеводородов, полученных из нефти и сопровождающего ей газа. Известно, что в чистом виде бензин не используется – при производстве необходимы дополнительные компоненты - присадки. Это необходимо не только для улучшения качества бензина, но и для экономии. Все производители понимают, что получение бензина – процесс очень долгий и дорогостоящий, а топливная присадка – это способ экономии и получения качественного продукта. Огромное внимание уделяют присадкам, повышающим октановое число, октановый показатель - почти самая важная характеристика качества бензина. Только октановое число позволяет определить детонационную стойкость топлива (способность к воспламенению). Чем оно больше, тем качественнее бензин.

В таблице 1 рассмотрим основные антидетонационные присадки, их преимущества и недостатки.

Таблица 1 – Виды антидетонационных присадок

Наименование присадок	Преимущество (+)	Недостаток (-)
Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)	<ul style="list-style-type: none">- Вызывает снижение выбросов углеводородов;- приводит к более полному сгоранию топливной смеси;- повышает октановое число до 108 ед.	<ul style="list-style-type: none">- вызывает большой выброс NO;- вызывает усиленное разрушение резино-технических изделий.
Тетраэтилсвинец	<ul style="list-style-type: none">- вызывает снижение дыма при сжигании;- увеличивает мощность, снижает детонацию.	<ul style="list-style-type: none">- выделяет токсичные продукты сгорания

Продолжение таблицы 1

Наименование присадок	Преимущество (+)	Недостаток (-)
Этанол	- приводит к более полному сгоранию топливной смеси; - повышает октановое число около 8 ед. - повышает КПД и мощность ДВС	- вызывает усиленное разрушение резино-технических изделий.
Нафталин	- повышает октановое число топлива (около 3 – 4 ед.).	- вызывает загрязнение в системе подачи топлив; - вызывает повышение токсичности выхлопных газов,
Монометиланилин	- при использовании вызывает снижение детонационного эффекта в топливе;	- вызывает повышение токсичности выхлопных газов, - вызывает загрязнение клапанов.
Марганец	- Повышает октановое число топлива (около 3 – 6 ед.)	- При постоянном использовании вызывает неисправность свечей зажигания и каталитического нейтрализатора, повышает токсичность выхлопных газов
Этил- трет-бутиловый эфир(ЭТБЭ)	- Высокая способность вызывать выделение тепла; - повышает октановое число до 112 - препятствует образованию пероксидных соединений.	- Большая стоимость продукта (превышает на 40% стоимость МТБЭ)

Производство МТБЭ является одним из наиболее востребованных и развивающихся направлений в отечественной химической промышленности.

В современном мире МТБЭ является основной и самой популярной присадкой, используемой на территории России. МТБЭ применяют в производстве бензинов с высокими октановыми числами, в качестве высокооктановой добавки, содержащей кислород. Применение МТБЭ позволяет снизить коррозию у металлов в топливной системе автомобиля и приводит к наиболее полному сгоранию топлива в автомобильном двигателе.

Российские производители активно принимают участие на мировом рынке присадок для бензина, а точнее метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).

Поставки на рынок МТБЭ в России и экспортные поставки осуществляют в основном предприятия, которые расположены в пяти субъектах федерации. Нефтехимические производства Омской области, Пермского края, Волгоградской, Самарской и Тюменской области совокупно обеспечивают 87,7% российского рынка метил-трет-бутилового эфира. В таблице 2 перечислены основные предприятия-производители МТБЭ в России.

Таблица 2 – Производства МТБЭ в России

Наименование предприятия-производителя	Количество готовой продукции, тыс.т/год
ОАО «УРАЛОРГСИНТЕЗ»	190
ООО «ТОБОЛЬСК-НЕФТЕХИМ»	160
ООО «ГОЛЪЯТТИКАУЧУК»	120
ОАО «ЭКТОС-ВОЛГА»	145
АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ»	195
ПАО «Нижнекамскнефтехим»	124

1.2 Преимущества МТБЭ

Метил-трет-бутиловый эфир – как составляющая автомобильных бензинов является единственной кислородосодержащей антидетонационной присадкой, имеющей октановое число смешения, достигающее почти до 135 единиц ИОЧ, в зависимости от углеводородного состава бензина с которым смешали МТБЭ, в то время, когда почти все низшие соединения, содержащие кислород, имеют октановое число, не превышающее 100 единиц.

МТБЭ имеет много преимуществ, одно из основных – это сокращение расхода нефти на производство бензина.

В соединении с МТБЭ топливная смесь имеет следующие преимущества:

- вызывает снижение расхода топлива;
- повышенные детонационные свойства за счет высокого содержания кислорода;

- увеличение детонационной стойкости и улучшение антидетонационных свойств легкокипящих компонентов в бензине, увеличение стабильности топлива;
- снижение токсичности отработанных газов и температуры запуска двигателя;
- уменьшает образование нагара, изнашивание деталей в двигателе, образование лаковых отложений.

Получение МТБЭ проходит одностадийно, путем взаимодействия метанола с изобутиленом и не требует ни высокого давления, ни высокой температуры. В реакции участвует катализатор, имеющий высокую селективность и практически полной конверсией за один проход. Данная схема получения МТБЭ, существует на ООО «Тольяттикаучук».

1.3 Стехиометрия, химизм и механизм процесса получения МТБЭ

«В основе процесса получения МТБЭ лежит реакция взаимодействия метанола с изобутиленом в присутствии кислотного катализатора» [26].

«Так как в процессе используется катализатор в виде крупных гранул, формованный, это позволяет соединить свойства высоких кислотно-каталитических и массообменных насадок с повышенными гидродинамическими показателями, и позволяет эффективно использовать весь объем реакционной зоны» [24]. Синтез метил-третбутилового эфира протекает путём алкилирования изобутиленом метанола, данная реакция обратима, осуществляется в присутствии кислотного катализатора по уравнению, изображенному на рисунке 1:

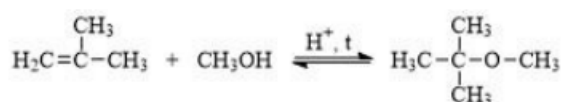


Рисунок 1 - Процесс синтеза МТБЭ

Также в процессе синтеза метил-третбутилового эфира протекают и побочные реакции, на рисунке 2 изображен процесс димеризации изобутилена:

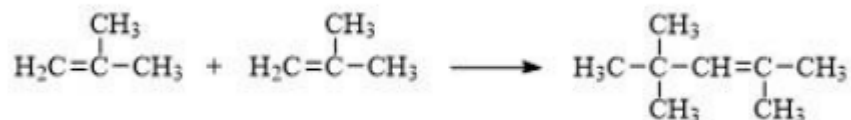


Рисунок 2 – Димеризации изобутилена

На рисунке 3 изображен процесс образования триметилкарбинола (ТМК).

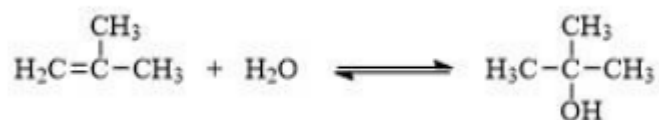


Рисунок 3 – Образование триметилкарбинола (ТМК)

Процесс межмолекулярной дегидратации метанола, изображённой на рисунке 4.

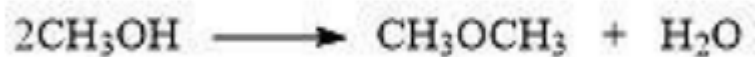


Рисунок 4 – Межмолекулярная дегидратация метанола

«От содержания воды в исходном сырье зависит количество образованного триметилкарбинола (ТМК). Массовая доля воды не должна превышать 0,05% масс. Степень протекания побочных реакций незначительна» [25].

«В процессе могут применяться такие катализаторы как Катионит КУ-23, Катионит ЭМ, Амберлист, Тулсион, а также их аналоги, имеющие свойства не хуже.

На рисунке 5 изображена реакция взаимодействия олефинов со спиртами, данная реакция является реакцией электрофильного присоединения по кратным связям с каталитически активным центром – протоном. Механизм данной реакции описан карбоно-ионной теорией» [24].

Первая стадия взаимодействие протона катализатора с кратной связью олефина.



Рисунок 5 – Стадия № 1 взаимодействия протона и кратной связи олефина

«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» [16], [26], что изображено на рисунке 6:

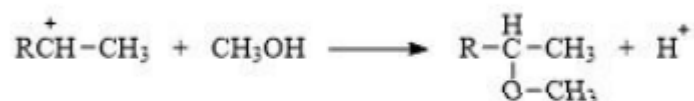


Рисунок 6 – Стадия №2 взаимодействие с образованием продукта реакции

«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.

Процесс синтеза МТБЭ ведется при давлении от 8,0 до 13,0 кгс/см² для перевода компонентов реакционной массы в жидкое состояние при температурном режиме проведения реакции от 20 °С до 80°С» [27].

На первой стадии реакция синтеза МТБЭ происходит медленное взаимодействие изобутилена с сольватированным протоном сульфогруппы катализатора, ведущее к образованию карбокатиона, что изображено на рисунке 7:

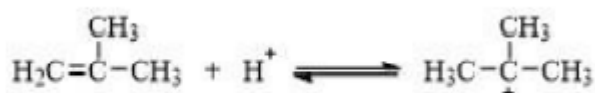


Рисунок 7 – Первая стадия синтеза МТБЭ

Затем карбокатион быстро реагирует с метанолом, образуя метил-трет-бутиловый эфир, что изображено на рисунке 8:

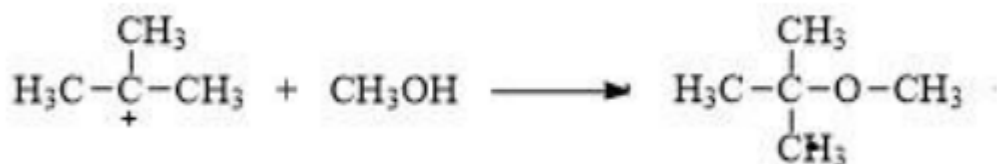


Рисунок 8 – Вторая стадия синтеза МТБЭ

«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» [29].

«Чтобы одновременно достичь высокой производительности катализатора и высокой степени превращения исходных компонентов при минимальном образовании побочных продуктов, необходимо обеспечить оптимальную температуру синтеза МТБЭ и исключить сильный перегрев реакционной массы, то есть обеспечить эффективный отвод тепла из зоны реакции, что достигается подачей парового конденсата с температурой 40-65°C в межтрубное пространство» [28].

Для получения наибольших конверсий необходимо вносить изменения в режимы, например,

- понизить температуру в нижней части реакционной зоны (синтез МТБЭ проводят при температуре не более 77°C); [26].

- увеличить мольное соотношение метанола и изобутилена (при синтезе мольное соотношение метанол/изобутилен (1,03 – 1,1) :1,0); [24].

Давление при синтезе повышенное (не более 1,15 Мпа), это позволяет обеспечить переход компонентов реакционной массы в жидкие состояния [24].

От изобутилена, содержащегося в С4-фракции, зависит в каком количестве подать метанол, расход метанола определяется по формуле (1). Метанол не вступивший в реакцию удаляют ректификацией из реакционной смеси в виде азеотропа с углеводородами С₄.

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

где $G_{\text{МЕТ.}}$, $G_{\text{УГЛ.}}$ – производительность по метанолу и исходной С4 фракции, т/час;

$C_{\text{ИЗ.}}$ – концентрация изобутилена в исходной С4 фракции, % масс.;

M – молекулярная масса метанола и изобутилена;

32; 56 – молекулярная масса метанола и изобутилена соответственно.

1.4 Изучение различных технологий получения МТБЭ

1.4.1 Технология компании «Chemische Werke Huels»

«Производство МТБЭ по данной технологии проходит в присутствии кислотных ионообменных смол в жидкой фазе. Эта технология имеет отличие от остальных в универсальности использования сырья, качества готовых продуктов и конверсии». При ведении процесса в оптимальных условиях все компоненты С4-фракции (кроме изобутена) являются инертными [4].

В данной технологии, схема которой изображена на рисунке 9, образуются и побочные продукты диизобутен и третбутиловый спирт» [3].

Описание схемы: «Фракция, состоящая из углеводородов I смешивается с метанолом II и подается в трубчатый подогреватель 1, который нагревается теплом водяного пара III, далее смесь поступает в реактор 2. В реакторе 2 находятся две секции с разной температурой. В первой секции в реакцию вступает основная часть изобутана, реагенты в этой части движутся сверху вниз. Первая секция - трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора.» [2]. «Реактор 2 имеет систему охлаждения 3, охлаждение происходит за счет подачи воды IV, которая отводит тепло и обеспечивает однородную температуру. Во второй части реактора 2 происходит завершение. Вторая часть представляет собой шахтную печь, в которой процесс проходит при низкой температуре» [30]. «Кубовый продукт реактора — это смесь УВ с высоким содержанием МТБЭ. Дистилляция процесса может проходить по трем направлениям: без использования дистилляционной колонны 4,5; с использованием одной или двух колонн. При дистилляции происходит отделение непрореагировавшей УВ фракции II. Смесь поступает в колонну выделения отработанной УВ фракции 4, в которой происходит конденсация МТБЭ внизу колонны после реакции с низкой конверсией изобутена Б. Внизу колонны находится водоподогреватель 1, через верх колонны уходит углеводородная фракция II, проходит через холодильник 6 и поступает в

емкость 7, затем на смешивание. В колонне 5 происходит регенерация метанола» [3].

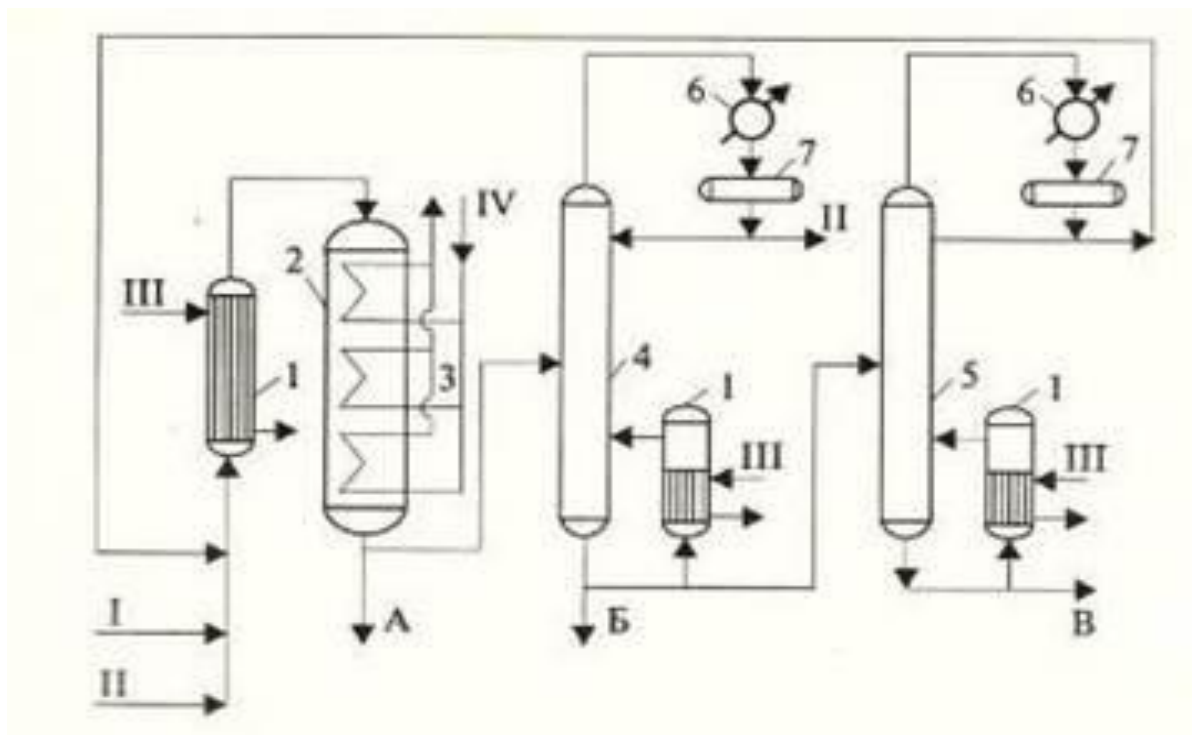


Рисунок 9 – Схема получения МТБЭ компании «Chemische Werke Huels»

1.4.2 Технология компании «IFP»

«Особенность этой технологии, представленной на рисунке 10, в том, что в реакцию сначала проводят в основном реакторе 1, до определенного значения конверсии, а затем в дополнительном реакторе 2.

Используя в качестве сырья фракцию С-4 каталитического крекинга, конверсия изобутена в реакторе 1 равна 92-94%. А суммарная конверсия в двух реакторах равна 99,5-99,8%. Применение метанола в количестве практически равном стехиометрическому, позволяет для извлечения метанола, использовать процесс адсорбции» [7] - [11].

«Углеводородная фракция I смешивается с чистым метанолом II и с возвратным метанолом III поступает последовательно в реакторы 1,2 через холодильники 6 в колонну выделения МТБЭ 3 снизу колонны выводится

МТБЭ VI. Несконденсировавшаяся углеводородная фракция направляется в аппарат 4 для извлечения метанола промывкой, обработанной УВ фракции водой V» [5]. «Смесь метанола с водой из аппарата 4 направляется в колонну для регенерации метанола 5. В которой разделяют возвратный метанол III, направляющийся обратно в систему, через холодильник 6 и емкость 7, а кубовый продукт с колонны 5 (вода V) поступает обратно в колонну для извлечения метанола» [12] - [15].

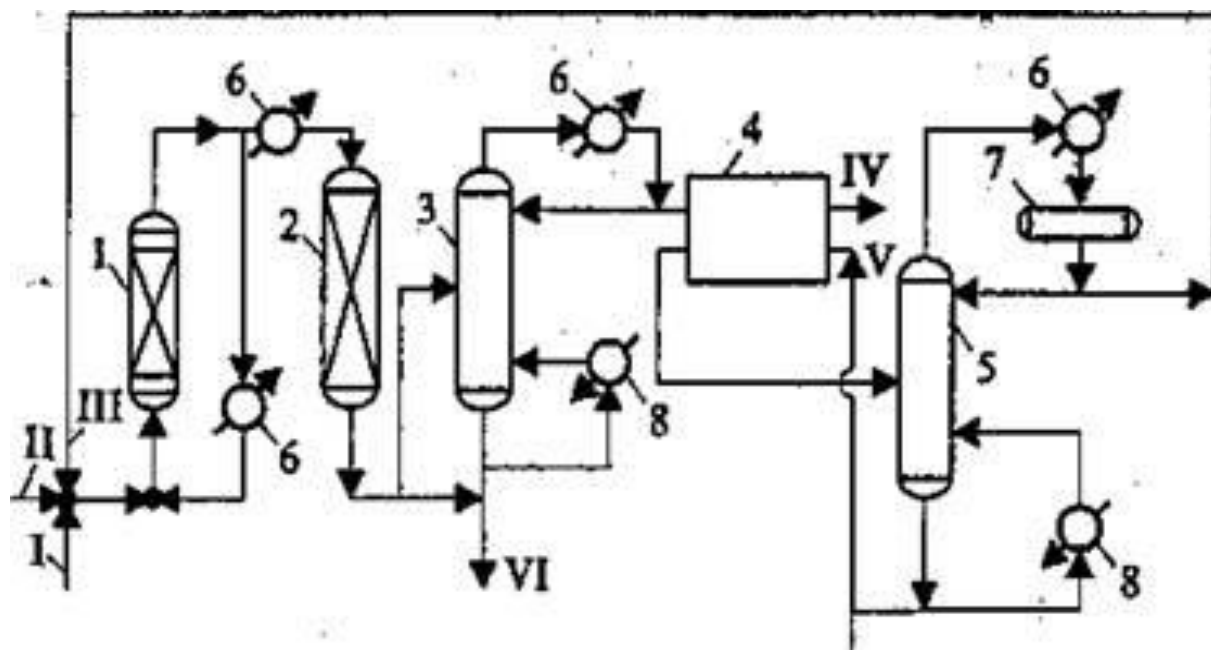


Рисунок 10 – Схема получения МТБЭ компании «IFP»

1.4.3 Технология компании «Erdolchemie»

Схема синтеза МТБЭ компании «Erdolchemie» представлена на рисунке 11.

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

Продолжение таблицы 3

Молярное отношение метанола к изобутилену	(1,02-1,05): (1,07-1,15)	3.5:1	(1,2-3):1	(2-5):1
Конверсия изобутилена, %	98	99,8	99	99,7
Селективность изобутилена в МТБЭ, %	98	70	77	98

По данным, предоставленным выше технологическая схема производства МТБЭ в ООО «Тольяттикаучук» более проста и менее энерго и материалозатратна. Поэтому за основу в данной работе мы будем рассматривать, схему получения МТБЭ ООО «Тольяттикаучук».

2 Технологическая часть

2.1 Общая характеристика производства

Производство МТБЭ организовано в ИП-3 с использованием, в основном, существующего оборудования и введено в эксплуатацию в декабре 2000 года.

Проектная мощность установки 100 000 тонн в год.

В 2016 году был произведен перерасчет мощности установки до производительности 120 тыс. т/год, проект СТЛТ.0483.222.16.303-ПЗ.

Процесс получения МТБЭ состоит из следующих стадий:

- загрузка катализатора в реактор и осушка его метанолом;
- прием сырья;
- синтез МТБЭ;
- ректификация МТБЭ;
- отмывка водой отработанных углеводородов от метанола;
- выделение метанола из промывной воды.

Дополнительные стадии процесса:

- участок приготовления раствора щелочи и периодическая дозировка его для поддержания рН фузельной воды и промывного метанола;
- освобождение оборудования от продукта и узел сбора продуктов от ППК и ручного стравливания;
- узел сбора парового конденсата, с откачкой парового конденсата на ТЭЦ; - узел обогрева аппаратов и трубопроводов;
- узел сбора ливневых стоков; - установка сепарации газов, стравливаемых на факел.

2.2 Принципиальная технологическая схема

Схема установки синтеза МТБЭ на ООО «Тольяттикаучук» представлена на рисунке 12.

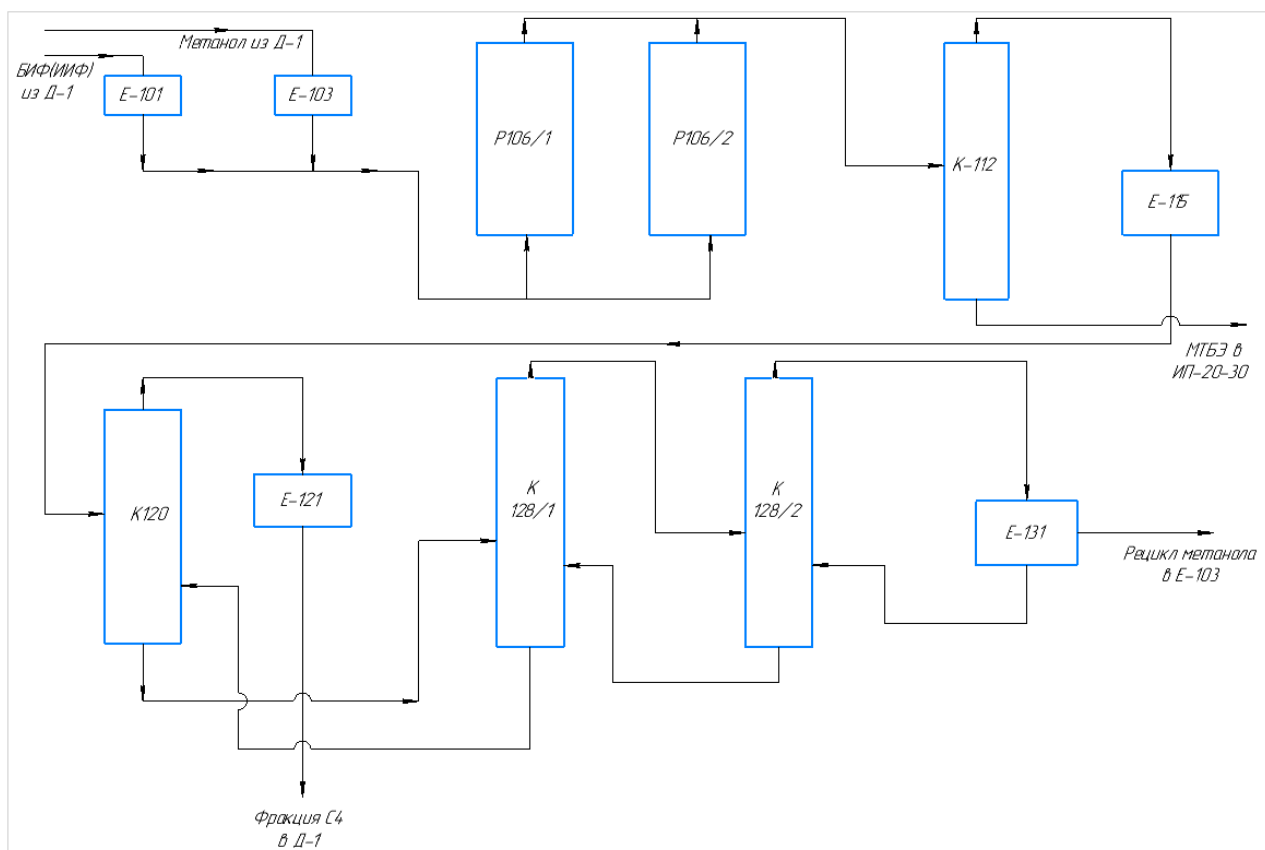


Рисунок 12 – Схема установки синтеза МТБЭ на ООО «Тольяттикаучук»

2.3 Описание технологической схемы получения МТБЭ на ООО«Тольяттикаучук»

«Процесс получения МТБЭ состоит из следующих стадий:

- Проведение синтеза эфира в реакторном блоке в присутствии катализатора при повышенных температуре и давлении;
- Разделение реакционной смеси и выделение товарного МТБЭ;
- Отмывка отработанных углеводородов С4 от метанола и выделение его из водного раствора.

Углеводородное сырье (БИФ/ИИФ) поступает в буферную емкость 101, где происходит отстой растворенной влаги, а метанол со склада поступает в емкость 103, куда также поступает осушенный метанол после блока выделения метанола из промывной воды» [21].

«В смесителе 105а происходит смешивание фракции углеводородов С4 и метанола, далее через подогреватель 105, где происходит, нагрев шихты до температуры 20 - 60 °С, поступает в трубчатые реактора Р-106 с объемной скоростью 3 – 5 час¹» [22].

«Реакция синтеза МТБЭ идет с выделением тепла, поэтому для поддержания в зоне реакции оптимального температурного режима в межтрубное пространство реактора подают конденсат на охлаждение. Температуру конденсата на входе в реактор поддерживают в пределах 45-65 °С» [23].

«Процесс синтеза протекает в жидкой фазе. Для перевода всех компонентов реакционной смеси в жидкое состояние реактор Р-106 работает под давлением 8,0 -13,5 кгс/см². Выходящую из реактора Р-106 реакционную массу подают через рекуператор Т-111, для нагрева кубовым продуктом К-112, в ректификационную колонну К-112, где верхом отгоняют пары С4 углеводородов, содержащие метанол в виде азеотропной смеси, конденсируют в дефлегматорах Т-114 и собирают в емкости Е-115» [24].

«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» [21].

2.4 Физико-химические свойства индивидуальных веществ исходного углеводородного сырья и товарного МТБЭ

В таблице 4 представлена краткая характеристика используемого нами сырья синтеза МТБЭ сведем в таблицу 4.

Таблица 4 – Краткая характеристика используемого сырья синтеза МТБЭ

Название	Изобутилен (C ₄ H ₈)	Изобутан (C ₄ H ₈)	Бутан (C ₄ H ₁₀)	Бутилен (C ₄ H ₈)	Метанол (CH ₃ OH)
«Молярная масса, г/моль» [21]	56,11	58,12	58,12	56,11	32,04
Температура кипения, (-°C)	6,896	11,73	0,5	6,6	64,7
Плотность газа, кг/м ³	1,933	2,067	2,067	2,503	2,503
Плотность в жидком состоянии, кг/м ³	629	0,557	0,601	629	791,8
Класс опасности	4	4	4	4	3
ПДК, мг/м ³	100	300	300	300	5

Сырье, которое применяется (метанол, БИФ/ИИФ, катализатор) для производства МТБЭ должно соответствовать следующим [3] требованиям, указанным в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристика сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, полупродуктов	ГОСТ или ОСТ, СТП, ТУ, ТР или методика на подготовку сырья	Регламентируемые показатели	
Метанол технический	ГОСТ 2222-95	Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей
		Плотность при 20°C, г/см ³	0,791-0,792
		Смешиваемость с водой	Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции
		Температурные пределы:	
		предел кипения, °C	64,0-65,5

Продолжение таблицы 5

		99% продукта перегоняется в пределах, °С, не более	0,8
		Массовая доля воды, %, не более	0,05
		Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более	0,0015
		Массовая доля альдегидов и кетонов в пересчете на ацетон, %, не более	0,003
		Массовая доля летучих соединений железа в пересчете на железо, %, не более	0,00001
		Испытание с перманганатом калия, мин, не менее	60
		Массовая доля аммиака и аминосоединений в пересчете на аммиак, %, не более	0,00001
		Массовая доля хлора, %, не более	0,0001
		Массовая доля серы, %, не более	0,0001
		Массовая доля нелетучего остатка после испарения, %, не более	0,001
		Удельная электрическая проводимость, См/м, не более	$3 \cdot 10^{-5}$
		Массовая доля этилового спирта, %, не более	0,01
		Цветность по платинокобальтовой шкале, единицы Хазена, не более	5

Продолжение таблицы 5

Возвратная изобутан-изобутиленовая фракция	Технологический регламент производства диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида	Массовая доля изобутилена, % не более	20,0	
		Массовая доля тяжелого остатка, % не более	0,5	
		Массовая доля метанола, % не более	Не регламентируется	
		Массовая доля ТМК, % не более	Не регламентируется	
Изобутан-изобутиленовая фракция	Технологический регламент производства ИИФ	Компонентный состав, % масс:	Высший сорт	Первый сорт
		легколетучие углеводороды до C3 включительно, не более	0,5	3,0
		изобутилен, не менее	47,0	36,0
		н-бутилены, не более	1,0	4,0
		бутадиен-1,3, не более	0,1	0,3
		углеводороды C5 и выше, не более	Отс.	0,3
		Содержание свободной воды	Отс.	Отс.
		Массовая доля общей серы, %, не более	0,007	0,007
Бутилен-изобутиленовая фракция	«Технологический регламент производства бутадиена из ББФ» [21]	Углеводородный состав, в том числе массовая доля, %:		
		бутадиена, не более	0,5	
		ацетонитрила, не более	0,001	
		Содержание свободной воды	Отс.	
Катионит ЭМ	ТУ 20.16.59-013-97968441-2019	Внешний вид	Сферические зёрна	
		Полная статистическая обменная емкость (ПСОЭ), ммоль/г, не менее	4,5	
		Каталитическая активность (конверсия ТБС при дегидратации), %, не менее	60	
		Массовая доля влаги, %, не более	90	
		Содержание свободной серной кислоты, %	Не нормируется	
		Удельный объём, см ³ /г.	2,3-12,0	

Характеристика готовой продукции.

«МТБЭ – жидкость, не имеющая цвета с запахом эфира. Хорошо растворим в этаноле, но плохо растворим в воде (4,6% при 20 °С); может образовывать азеотропные смеси с метанолом, водой. При нагревании выше 460 °С, а также при нагревании с катализаторами разлагается на метанол и изобутилен» [4], [12].

«Молекулярная масса - 88,15,

Удельный вес - 740 кг/м³,

Растворимость в воде - 51300 мг/л при 20°С;

Температура кипения - 55,2°С;

Температура вспышки - минус 27°С;

Температура самовоспламенения - 443°С;

Показатель преломления - $n^{20}_D = 1,3689$;

Вязкость динамическая - 387 н·сек/м² при °С;

ПДК м.р., мг/м³ – 100;

Эмпирическая формула - C₅H₁₂O;

Структурная формула - CH₃OC(CH₃)₃ [23]»

Относится к малоопасным продуктам. Угнетающе действует на центральную нервную систему, действие обратимое. Попадание в глаза жидкого продукта вызывает легкое раздражение конъюнктивы [30].

Метил-трет-бутиловый эфир должен соответствовать требованиям ТУ 38.103704-90 с изменениями № 1-11 (таблица б):

Таблица 6 – Требования ТУ 38.103704-90 с изменениями № 1-11

Наименование	Норма по маркам		
	А	Б	В
Внешний вид	Прозрачная жидкость		
Массовая доля метил-трет-бутилового эфира, %, не менее	98,0	96,0	94,0
Массовая доля спиртов (метанола и трет-бутанола), %, не более	1,5	2,5	4,0
Массовая доля углеводородов С4 и С8, %, не более	1,5	1,5	3,0
Массовая доля влаги, %, не более	0,10	0,10	0,10
Механические примеси	отс.	отс.	отс.

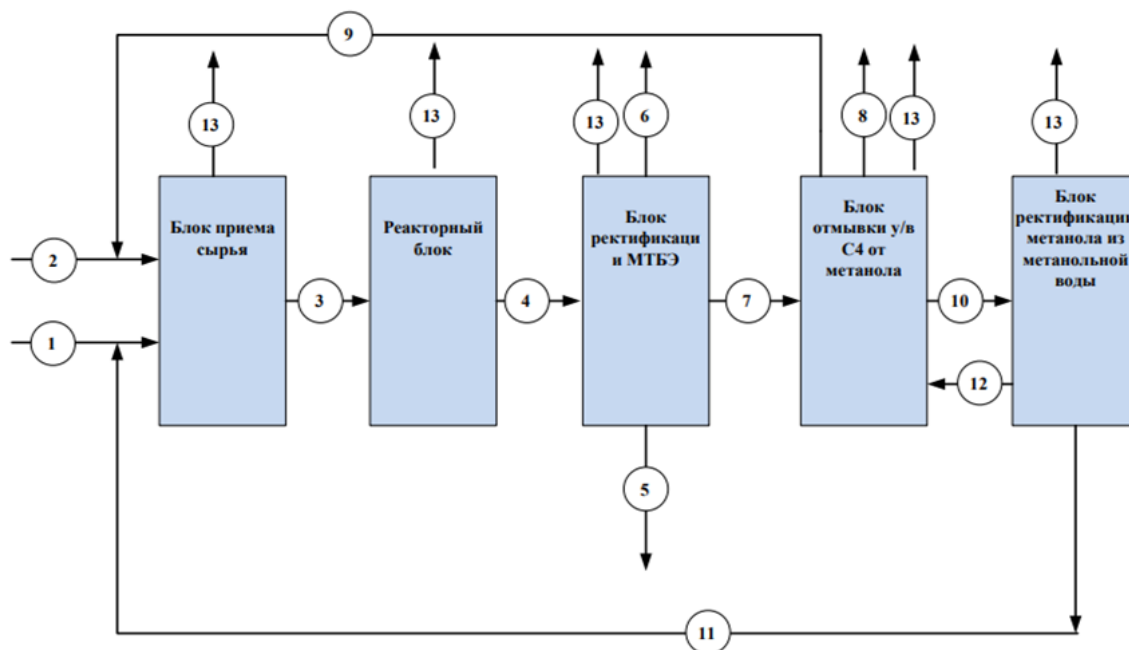
«МТБЭ – легковоспламеняющаяся жидкость, относится к 4 классу малоопасных веществ. Метил-трет-бутиловый эфир предназначен для использования в качестве высокооктановой добавки автомобильных бензинов» [30]. Паспорт безопасности вещества внесен в Регистр РПБ.

3 Расчетная часть

3.1 Материальный баланс на проектную мощность

3.1.1 Схема материальных потоков производства

Материальные потоки процесса синтеза МТБЭ схематично изображены на рисунке 13.



1 – Метанол со склада, 2 – Изобутилен содержащая фракция из Д-1 (Д-1а), 3 – Шихта в реактора № 106, 4 – Реакционная смесь в Колонну №112, 5 – МТБЭ на склад (ИП20-30), 6 – Отдувки на сжигание, 7 – Фракция С4 + метанол (верх К-112) в Колонну 120, 8 – Отработанная фракция С4 в Д-1 (Д-1а), 9 – Рецикл С4-фракции, 10 – Метанольная вода в К-128/1,2, 11 – Метанол-возврат, 12 – Фузельная вода, 13 – Механические потери

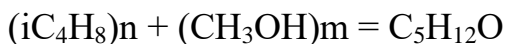
Рисунок 13 - Схема материальных потоков производства МТБЭ

3.1.2 Расчет расходных коэффициентов на получение 1т МТБЭ

«Расчет расходных коэффициентов для изобутилена, метанола на получение 1 т МТБЭ через стехиометрию» [21].

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.



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

МТБЭ

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

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

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

$$X + Y = 1000 \text{ кг}$$

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

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

Расход на 1 тонну МТБЭ составляет: изобутилена – 636,4 кг, метанола – 363,6 кг.

По формуле (2) найдем суточную производительность установки с учетом капитального ремонта продолжительностью 20 календарных дней:

$$G_{\text{сут}} = \frac{120000}{365 - 20} = 347,83 \text{ Т/сутки} \quad (2)$$

Вычислим производительность МТБЭ на 1 час по формуле 3:

$$G_{\text{час}} = \frac{347,83 \cdot 1000}{24} = 14492,75 \text{ кг/час} \quad (3)$$

Массу изобутилена, вступившего в реакцию по уравнению, вычислим по формуле 4:

$$G_{\text{изобутилен}} = \frac{14492,75 \cdot 636,4}{1000} = 9223,19 \text{ кг/час} \quad (4)$$

Количество метанола, пошедшего на образование МТБЭ вычислим по формуле 5:

$$G_{\text{метанол}} = \frac{14492,75 \cdot 363,6}{1000} = 5269,56 \text{ кг/час} \quad (5)$$

Мольное соотношение метанол/изобутилен для концентрации изобутилена в шихте от 20 до 30% масс. находится в пределах 1.05-1.15.

Рассчитаем количество метанола, вносимого в реактор:

$$G_{\text{метанол}} = 5271,14 \cdot 1,1 = 5798,25 \text{ кг/час} \quad (6)$$

Количество воды в метаноле составляет 0,03%:

$$G_{\text{вода}} = 5269,56 \cdot 0,0003 = 1,58 \text{ кг/час} \quad (7)$$

Количество метанола, не вступившего в реакцию:

$$G_{\text{метанол (ост.)}} = 5798,25 - 5269,56 = 528,69 \text{ кг/час} \quad (8)$$

Материальный баланс на проектную мощность на 120 000 тонн МТБЭ в год сведен в таблице 7.

Таблица 7 – Материальный баланс на проектную мощность

Балансовые потоки	Метанол со склада		БИФ со склада		Шихта		Реакционная смесь		МТБЭ на склад		Отдувки	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Пропан	-	-	94,62	0,40	150,79	0,40	150,79	0,40			2,30	4,00
Изобутан	-	-	1856,40	7,91	2981,78	7,91	2981,78	7,91	7,25	0,05	4,32	7,50
н-бутан	-	-	4270,72	18,21	6909,74	18,33	6909,74	18,33	-	-	4,02	7,00
Изобутилен	-	-	9223,19	41,00	9597,49	25,46	394,59	1,05	4,35	0,03	4,02	7,00
н-бутилен	-	-	7702,10	32,47	12255,08	32,51	12255,08	32,51	-	-	14,12	24,50
Метанол	5269,56	99,97	-	-	5798,25	15,38	528,69	1,40	7,25	0,05	-	-
Вода	1,58	0,03	-	0,01	3,77	0,01	3,77	0,01	1,45	0,01	-	-
МТБЭ	-	-	-	-	-	-	14347,69	38,06	14347,69	99,00	0,58	0,01
ТМК	-	-	-	-	-	-	71,02	0,19	71,02	0,49	-	-
Димеры	-	-	-	-	-	-	53,75	0,14	53,75	0,37	-	-
Прочие	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,84	50,00
Всего	5271,14	100,00	22576,57	100,00	37696,90	100,00	37696,90	100,00	14492,75	100,00	57,68	100,00
Балансовые потоки	Верх К-112 на отмывку		Отраб. Фр. в Д-1		Рецикл С4		Метанольная вода		Метанол- возврат		Фузельная вода	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Пропан	150,79	0,65	92,30	0,65	61,44	0,65	-	-	-	-	-	-
Изобутан	2981,78	12,84	1849,14	13,00	1228,10	13,00	4,60	0,09	4,60	0,75	-	-
н-бутан	6909,74	29,75	4266,60	30,00	2834,30	30,00	-	-	-	-	-	-
Изобутилен	394,59	1,70	385,12	2,70	255,00	2,70	-	-	-	-	-	-
н-бутилен	12255,08	52,77	7630,28	53,65	5068,72	53,65	-	-	-	-	-	-
Метанол	528,69	2,28	-	-	-	-	528,69	10,88	528,69	99,20	0,43	0,01
Вода	2,32	0,01	-	-	-	-	4327,20	89,03	0,27	0,05	4327,60	99,99
МТБЭ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ТМК	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Димеры	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Всего	23222,99	100,00	14223,44	100,00	9447,56	100,00	4860,49	100,00	533,56	100,00	4328,03	100,00

3.2 Анализ результатов проведения ОПИ работы установки с высоким содержанием изобутилена в шихте

В соответствии с программой, разработанной совместно с НТЦ на ООО «Тольяттикаучук», были проведены опытно-промышленные испытания с целью изучения влияния концентрации изобутилена в исходном сырье на процесс получения МТБЭ. Технологические нагрузки в период опытно-промышленных испытаний представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Нагрузки технологических потоков в период опытно-промышленных испытаний

Наименование показателей	Продолжительность, сутки														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Е-101:															
Подача БИФ (из Д-1), т/час	9,3	10,3	10,5	12,2	14,0	13,8	12,8	12,3	12,0	11,8	11,2	12,1	6,8	9,5	12,2
Подача отраб. Фр. С4 в рецикл, т/час	7,6	2,9	3,7	5,0	5,1	3,7	3,2	3,1	3,5	3,1	2,9	3,0	7,4	6,4	3,8
Е-103:															
Подача метанола, т/час	2,0	2,4	2,3	2,9	3,3	3,1	3,2	3,1	2,8	2,7	2,6	2,7	1,8	2,0	3,0
Подача метанола возврата, т/час	0,5	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3
Температура, °С после т/о 105	23,8	27,2	28,5	28,3	26,9	26,8	28,6	25,5	23,7	23,0	23,8	26,5	32,8	30,3	31,4
Реактор Р-106/1															
Подача шихты, т/час	7,9	7,6	8,2	9,7	10,4	9,1	8,7	8,5	8,6	8,8	8,1	8,9	16,7	18,9	17,9

Продолжение таблицы 8

Наименование показателей	Продолжительность, сутки														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Температура, °С на выходе	49,7	49,8	49,0	50,0	50,4	49,6	49,0	50,1	49,8	49,5	49,6	50,0	55,8	53,2	52,0
Давление, кг/см ² на входе	8,09	8,0	8,0	8,54	8,38	8,25	8,17	8,25	8,25	8,0	8,0	8,19	10,48	10,94	10,85
Давление, кг/см ² на выходе	7,3	7,3	7,3	7,4	7,3	7,4	7,5	7,5	7,4	7,3	7,2	7,8	7,2	7,2	7,2
Реактор Р-106/II															
Подача шихты, т/час	8,2	8,1	8,1	8,9	8,8	10,38	8,3	8,4	8,2	8,1	8,0	8,13	8,1	-	-
Температура, °С на выходе	50,0	49,7	49,3	51,3	52,2	50,3	49,4	50,6	50,2	50,0	50,1	50,3	50,0	-	-
Давление, кг/см ² на входе	8,2	8,1	8,1	8,9	8,8	10,4	8,3	8,4	8,2	8,1	8,0	8,1	8,1	-	-
Давление, кг/см ² на выходе	7,3	7,3	7,3	7,4	7,3	7,3	7,5	7,5	7,4	7,3	7,2	7,8	7,2	-	-
Температура конденсата, °С															
На входе в Р-106/1;II	50,0	50,4	50,0	50,5	50,5	50,4	49,8	50,7	50,3	50,0	50,0	50,8	50,0	47,0	51,1
На выходе в Р-106/1	52,7	52,0	52,7	53,8	53,2	54,9	53,3	54,0	54,3	53,1	53,0	54,3	51,7	51,2	55,7
На выходе в Р-106/II	53,3	53,6	53,7	54,4	54,2	53,7	53,4	54,5	54,0	54,0	53,8	54,8	54,0	-	-
Выработка по МТБЭ, т/час	6,2	6,3	6,4	8,0	8,6	9,0	8,4	8,3	7,8	7,7	6,8	7,6	5,1	5,8	7,8

Продолжение таблицы 8

Наименование показателей	Продолжительность, сутки															16
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Е-101:																
Подача БИФ (из Д-1), т/час	10,9	10,1	11,2	12,3	11,5	11,3	11,5	11,3	12,0	12,6	13,5	12,8	12,5	13,1	13,2	11,9
Подача отраб. Фр. С4 в рецикл, т/час	3,8	4,1	3,2	2,3	2,2	2,5	2,5	2,5	2,4	1,6	1,3	1,3	1,4	1,3	1,1	2,5
Е-103:																
Подача метанола, т/час	2,7	2,4	2,6	2,9	3,2	2,8	3,0	2,8	2,9	3,2	3,1	2,7	3,2	3,9	3,9	3,9
Подача метанола возврата, т/час	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4
Температура, °С после т/о 105	28,3	31,5	31,5	31,4	32,0	30,8	30,3	30,0	28,3	31,0	31,8	31,9	31,5	32,0	34,2	29,5
Реактор Р-106/1																
Подача шихты, т/час	17,3	17,7	17,7	17,9	17,0	17,5	17,7	17,8	18,9	18,7	18,7	19,3	20,6	22,6	22,8	22,9
Температура, °С на выходе	52,0	51,1	51,1	51,0	51,0	51,6	51,4	52,0	52,0	51,2	51,8	51,1	51,6	51,8	51,5	52,7

Продолжение таблицы 8

Наименование показателей			Продолжительность, сутки													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Давление, кг/см ² на входе	10,60	10,50	10,5	10,76	10,54	10,67	10,75	10,75	11,14	10,75	10,89	10,45	10,10	10,50	10,58	10,50
Давление, кг/см ² на выходе	7,3	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,3	7,3	7,3	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Реактор Р-106/II																
Подача шихты, т/час	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Температура, °С на выходе	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Давление, кг/см ² на входе	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Давление, кг/см ² на выходе	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Температура конденсата, °С																
На входе в Р-106/1;II	49,5	49,0	49,0	50,3	50,6	50,0	49,8	50,0	50,3	50,0	50,2	50,0	50,0	49,8	50,0	50,0
На выходе в Р-106/1	54,0	53,7	53,7	54,9	55,0	54,9	54,2	54,7	54,7	55,0	54,9	54,5	53,9	54,5	54,2	54,0
На выходе в Р-106/II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Выработка по МТБЭ, т/час	7,3	6,9	7,2	8,0	8,2	8,0	8,0	7,7	8,2	8,5	8,6	9,2	10,8	11,2	11,1	10,9

Опытно промышленные испытания проводились в два этапа. В период с 1 по 13 сутки испытаний фракцию С4 (БИФ) и метанол с заданными расходами подавали в два параллельно работающих реактора с нагрузкой на каждый от 7,9 т/час до 8,9 т/час. В период с 14 по 31 сутки испытаний фракцию С4 (БИФ) и метанол с заданными расходами подавали один работающий реактор, с нагрузкой от 17,0 т/час до 22,9 т/час.

Разбавление БИФ до заданной концентрации осуществляли отработанной С₄-фракцией.

Концентрация изобутилена в сырье изменялась с 25,16 до 36,14% масс.

Расчет степени превращения проводили по формуле 9.

$$X_{\text{изобутилена}} = \frac{(100 - C_1) \cdot C_2}{(100 - C_2) \cdot C_1} \cdot 100 \quad (9)$$

где C₁-концентрация изобутилена в БИФ (после разбавления)

C₂ - концентрация изобутилена в отработанной С₄ фракции

Результаты испытаний и расчетов сведем в таблицу 9.

Таблица 9 – Содержание изобутилена в основных технологических потоках, % масс.

Продолжительность проведения ОПИ, сутки	Содержание изобутилена, % масс.		Степень превращения изобутилена, %	Массовая доля МТБЭ, %
	В БиФ (после разбавления)	В отработанной С ₄ -фракции		
1	25,16	0,86	97,42	98,2
2	30,9	0,95	97,86	98,3
3	28,69	1,15	97,11	98,3
4	29,36	0,91	97,79	98,4
5	30,11	1,07	97,49	98,4
6	33,30	0,94	98,10	98,5

Продолжение таблицы 9

Продолжительность проведения ОПИ, сутки	Содержание изобутилена, % масс.		Степень превращения изобутилена, %	Массовая доля МТБЭ, %
	В БиФ (после разбавления)	В отработанной С4-фракции		
7	35,17	1,01	98,12	98,2
8	36,14	1,48	97,35	98,2
9	36,07	0,81	98,55	99,0
10	34,56	1,03	98,03	98,5
11	35,45	0,85	98,44	98,8
12	32,18	1,24	97,35	98,6
13	19,55	1,10	95,42	98,6
14	25,91	1,49	95,67	98,3
15	31,71	1,38	96,99	98,5
16	31,15	1,66	96,27	98,5
17	30,39	1,30	96,98	98,2
18	31,65	1,22	97,33	98,6
19	34,16	1,84	96,39	98,4
20	35,52	1,77	96,73	98,6
21	35,54	1,57	97,11	98,4
22	36,11	1,54	97,23	98,3
23	32,47	1,11	97,67	98,5
24	33,76	1,72	96,57	98,8
25	33,39	1,80	96,34	98,6
26	35,04	0,92	98,28	98,8
27	34,93	1,33	97,49	98,9
28	33,95	1,31	97,42	98,6
29	36,09	0,81	98,55	98,9
30	34,83	1,52	97,11	98,9
31	31,19	1,41	96,84	98,5



Рисунок 14 – График изменения массовой доли изобутилена в отработанной фракции от массовой доли изобутилена в шихте

По данным, приведенным в таблице 9 и на графике (рис.14) видно, что при проведении ОПИ происходило не значительное изменение проскока по изобутилену в отработанной С₄-фракции, что не повлияло на степень превращения изобутилена. Степень превращения изобутилена очень высока.

С 1 по 13 сутки проведения ОПИ средняя степень превращения изобутилена при работе на двух реакторах составляет 97,6%, с 14 по 31 сутки средняя степень превращения изобутилена при работе на одном реакторе с увеличенной нагрузкой составляет 97,1. Разница между значениями в пределах погрешности.

Содержание МТБЭ в готовом продукте определялось хроматографическим методом. По результатам лабораторных данных массовая доля метил-третбутилового эфира не опускалась ниже 98,0% и соответствует требованиям ТУ 38.103704-90. Это говорит о том, что повышение концентрации изобутилена не повлияло на качество продукции.

По результатам ОПИ так же видно, что увеличение нагрузки на реактор почти до 23т/час с 14 по 31 сутки не влияет на степень превращения изобутилена и качество продукции.

3.3 Материальный баланс по результатам ОПИ на выбранный оптимальный режим

По результатам, приведенным в разделе 3.2 выберем следующие оптимальные условия для расчета материального баланса:

Концентрация изобутилена в разбавленном БИФ: 36%

Средняя степень превращения изобутилена: 98,0%

Нагрузка на один реактор: 22 000 кг/час шихты.

Состав одной тонны состав 1 тонны бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ) занесем в таблицу 10.

Таблица 10 – Состав 1 тонны бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ)

Состав БИФ	Содержание	
	%	кг/ч
Изобутилен	36,0	360
н-бутилен	35,52	355,2
изобутан	8,38	83,8
н-бутан	19,60	196
пропан	0,5	5
	100%	1000

Найдем количество метанола, вступившего в реакцию с 1000 кг БИФ по формуле 10.

$$G_{\text{метанол}} = \frac{32 \cdot 360}{56} = 205,71 \text{ кг/час} \quad (10)$$

Мольное соотношение метанол/изобутилен для концентрации изобутилена в шихте от 20 до 30% масс. находится в пределах 1.02-1.05. Рассчитаем количество метанола, вносимого в реактор:

$$G_{\text{метанол}} = 205,71 \cdot 1,05 = 216 \text{ кг/час} \quad (11)$$

Количество воды в метаноле составляет 0,03%:

$$G_{\text{вода}} = 216 \cdot 0,0003 = 0,0648 \text{ кг/час} \quad (12)$$

Масса изобутилена, вступившего в реакцию по уравнению:

$$G_{\text{изобутилен}} = 360 \cdot 0,98 = 352,8 \text{ кг/час} \quad (13)$$

Вести расчет материального баланса будем на два параллельно работающих реактора с подачей шихты на один 22000 кг/час.

Массу фракции С4 в 22 тоннах шихты рассчитаем по формуле 14:

$$G_{\text{C4}} = \frac{22000 \cdot 1000}{1000 + 216} = 18092,12 \text{ кг/час} \quad (14)$$

Состав фракции С4 поступающей в реактор сведем в таблицу 11

Таблица 11 – Состав фракции С4

Состав БИФ	Содержание	
	%	кг/ч
Изобутилен	36,0	6513,16
н-бутилен	35,52	6426,32
изобутан	8,38	1516,12
н-бутан	19,60	3546,06
пропан	0,5	90,44
	100%	18092,12

Рассчитаем количество метанола, поступающего в реактор по формуле:

$$G_{\text{метанол}} = \frac{32 \cdot 6513,16}{56} \cdot 1,05 = 3907,90 \text{ кг/час} \quad (15)$$

Количество воды в метаноле составляет 0,03%:

$$G_{\text{вода}} = 3907,90 \cdot 0,0003 = 1,17 \text{ кг/час} \quad (16)$$

Произведем расчёт массы метанола, не вступившего в реакцию:

$$G_{\text{метанол (ост.)}} = 3906,73 - \left(\frac{3906,73}{1,05} \right) = 186,03 \text{ кг/ч} \quad (17)$$

Масса изобутилена, вступившего в реакцию по уравнению:

$$G_{\text{изобутилен}} = 6513,16 \cdot 0,98 = 6382,90 \text{ кг/час} \quad (18)$$

По результатам проведения ОПИ наибольшее количество изобутилена в отработанной фракции С4 равно 1,84% масс.

Количество изобутилена, пошедшего на образование побочных продуктов, рассчитаем по формуле 19:

$$G_{\text{изобутилен (побоч.)}} = G_{\text{изобутилен (фр.С4)}} - G_{\text{изобутилен}} - G_{\text{изобутилен (ост.)}} \quad (19)$$

$$G_{\text{изобутилен (побоч.)}} = 6513,16 - 6513,16 \cdot 0,0184 - 119,84 = 10,42 \text{ кг/час}$$

Рассчитаем количество образовавшихся побочных продуктов по формулам 20 и 21:

– Образование триметилкарбинола:

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{10,42 \cdot 74}{56 \cdot 4} = 3,44 \text{ кг/час} \quad (20)$$

– Образование димеров изобутилена:

$$G_{\text{димеры}} = \frac{10,42 \cdot 112}{56 \cdot 8} = 2,61 \text{ кг/час} \quad (21)$$

Материальный баланс установки синтеза МТБЭ сведем в таблицу 12.

Таблица 12 – Материальный баланс на наибольшую выработку МТБЭ на один ректор

Балансовые потоки	Метанол со склада		БИФ после разбавления		Реакционная смесь		МТБЭ на склад		Верх К-112 на отмывку	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Пропан			90,44	0,50	90,44	0,41			90,44	0,76
Изобутан			1516,12	8,38	1516,12	6,89			1516,12	12,76
н-бутан			3546,06	19,60	3546,06	16,12			3546,06	29,83
Изобутилен			6513,16	36,0	119,84	0,54			119,84	1,01
н-бутилен			6426,32	32,52	6426,32	29,21			6426,32	54,07
Метанол	3906,73	99,97			186,03	0,85			186,03	1,57
Вода	1,17	0,03			1,17	0,01			1,17	0,01
МТБЭ					10103,6	45,93	10103,6	99,89		
ТМК					3,44	0,02	3,44	0,04		
Димеры					2,61	0,01	2,61	0,03		
Прочее					4,37	0,02	4,37	0,04		
Всего	3907,90	100,00	18092,12	100,00	22000	100,00	10115,4	100,00	11885,98	100,00

Расчет вели на один реактор. Производительность по МТБЭ за год на два параллельно работающих реактора с учетом времени капитального ремонта рассчитаем по формуле 22.

$$G_{\text{год}} = (10115,4 \cdot 24 \cdot (365 - 20) \cdot 2) / 2 = 167511 \text{ т/год} \quad (22)$$

Проектная мощность установки синтеза МТБЭ по проекту СТЛТ.0483.222.16.303-ПЗ. 120 тыс. т/год.

Расчитанная годовая производительность после увеличения концентрации изобутилена в разбавленной С4 фракции до 36% и увеличения нагрузки на каждый реактор до 22000кг/ ч должна повыситься до 167511т/год.

Заключение

На основе проведенной работы можно сделать следующие выводы, что поставленная перед нами цель была достигнута, благодаря выполненным задачам, а именно:

- проанализирована существующая технология получения метил-третбутилового эфира на предприятии ООО «Тольяттикаучук»;
- проведен анализ сырья и материалов, используемых для получения метил-третбутилового эфира на ООО «Тольяттикаучук»;
- проведен анализ ОПИ работы установки с повышенным содержанием изобутилена в разбавленной С-4 фракции;
- разработан оптимальный технологический режим работы реакторного блока;
- рассчитан материальный баланс процесса получения МТБЭ, с увеличенной концентрацией изобутилена во фракции С4 и нагрузкой на реактор 22 т/час;
- рассчитана годовая производительность метил-трет-бутилового эфира при подобранном оптимальном режиме. Годовая производительность составила 167511т/год.

Анализ полученных данных показал, что повышение концентрации изобутилена углеводородном сырье (после разбавления до 36 % масс.) повысил степень превращения изобутилена. При проектной мощности степень превращения составляла 96%, после увеличения концентрации изобутилена степень превращения выросла до 98%.

После увеличения концентрации изобутилена во фракции С-4 до 36% и нагрузки на реактор 22 т/час по шихте качество получаемого метил-трет-бутилового эфира не ухудшилось находится в диапазоне от 98,2 до 99,0% масс. увеличение массовой доли углеводородов С4 и С8 не наблюдалось, что соответствует требованиям ТУ 38.103704-90 для марки А.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Адельсон С.В. Технология нефтехимического синтеза. М. :Химия, 1985. 608 с.
2. Ахметов С.А. Технология оборудование процессов переработки нефти и газа. Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. 868 с.
3. Белов П.С. Применение ионообменных материалов в промышл. и аналитической химии: Тез. докл. У1 Всесоюз. конф. – Воронеж: ВГУ. 1986. №4. С. 58.
4. Буянов Е.А, Телешова Л.Д. Процесс синтеза МТБЭ - Учебнометодическое пособие, ООО «Тольяттикаучук». 2018.
5. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В 2-х кн. М.: Химия, 1981. 812 с.
6. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. Издательство иностранной литературы, 1962. С. 11-14.
7. Дытнеркий Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. М.: Химия, 1995. 400 с.
8. Зубакова Л.Б. Синтетические ионообменные материалы. – М.: Химия. 1978. 184 с.
9. Игнатович Э. Химическая техника. Процессы и аппараты. Москва: Техносфера, 2007. 656 с.
10. Исагулянц В.И. Ионообменный катализ. Ереван, 1973. 216 с.
11. Калечиц И.В. Кинетика и катализ. 1977. С. 1122.
12. Капустин П.П. Тематический обзор. Сульфокатиониты – катализаторы современных нефтехимических процессов. Москва. 1990. С. 75.

13. 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.
14. Катализатор (МТБЭ/ТАМЭ) TULSION®T-8052 MP WET. [Электронный ресурс] URL: <https://bizorg.su/katalizatory-r/p13182093-katalizator-mtbe-tame-tulsion-t8052-mp-wet> (дата обращения 20.05.2021).
15. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Издательство «Химия». 1980. С. 16-20.
16. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М., Химия, 1981. 840с.
17. Ляпков А.А. Материальные и тепловые расчеты в химической технологии. Учебное пособие, Томск, 2005.
18. МТБЭ: Свойства, получение и применение [Электронный ресурс]. – URL: <http://inntt.ru/blog/toplivo/mtbe-svoystva-poluchenie-i-primenenie/> (дата обращения: 19.04.2021).
19. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. Издательство «Химия». 1973. С. 103-119.
20. Полянский Н.Г. Сапожников В.К. Успехи химии. 1977. С. 445. 21. Постоянный технологический регламент производства метил – третбутилового эфира. ТР-ИП-3-4-19-17, ООО «Тольяттикаучук», 2020.
22. 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. 677 с.
23. Способ получения метил-трет-бутилового эфира [Электронный ресурс]. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2259992C1/ru> (дата обращения: 19.04.2021).
24. Химизм и механизм процесса [Электронный ресурс]. – URL: <https://studfile.net/preview/2608884/> (дата обращения: 19.04.2021).

25. Цейтлин Г.М. Иониты. Книга для чтения по неорганической химии. Пособие для учащихся. Ч. II. - М.: Просвещение, 1975. С. 34-41.
26. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза, М., Химия, 1977. 820 с.
27. Adnan M. Al-Jarallah, A.K.K. Lee, Mohammed A.B. Sissiqui. Kinetics of Methyl tertiary Butyl Ether Synthesis Catalyzed by Sulphuric Acid. Chemical Engineering Department and the Research Institute, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran 31261 (Saudi Arabia). 1987.
28. Kienle. A. Stein E. Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res. 2003. 42. 2146-2155.
29. Lee M. Wu H. Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 4094-4099.
30. Sami H. Ali, Sabiha Q. Merchant. Kinetics of the Esterification of Acetic Acid with 2-Propanol: Impact of Different Acidic Cation Exchange Resins on Reaction Mechanism. Chemical Engineering Department, Kuwait University, P. O. Box 5969, Safat 13060, Kuwait. Received 7 December 2005.