

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)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Оптимизация процесса получения метил - трет - бутилового эфира без водной
отмывки отработанных углеводородов в ООО «Тольяттикаучук»

Обучающийся

Ю.С. Луканчева

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

канд. техн. наук, П.П. Капустин

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

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Оптимизация процесса получения метил-трет-бутилового эфира без водной отмывки отработанных углеводородов в ООО «Тольяттикаучук».

Цель работы - модернизация установки синтеза МТБЭ Д-3/5 с целью повышения производительности.

Задачи:

- изучить научно-техническую и патентную литературу по технологиям синтеза МТБЭ;
- провести анализ технологии синтеза;
- произвести сравнение различных технологий синтеза МТБЭ в мире и в России;
- произвести расчёт составов реакционной массы в равновесном состоянии при различных температурах и мольном соотношении исходных реагентов;
- получить зависимости концентрационных констант равновесия от температуры и влияние на них мольного соотношения метанол: изобутилен, а также зависимости степени превращения;
- усовершенствовать технологическую схему реакторного блока;
- произвести расчёт материального баланса.

Объект работы - установка синтеза МТБЭ Д-3/5.

Предмет исследования - изучение влияния различных температур и мольных соотношений метанол: изобутилен на содержание данных продуктов на выходе из реакционной зоны.

Выпускная квалификационная работа изложена на 54 листах, включает 11 таблиц, 11 рисунков, список из 31 используемый источник.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, трех разделов, заключения, списка используемых источников.

В первом разделе проведен литературный обзор синтеза МТБЭ, химизма процесса, физико-химические свойства исходных реагентов продуктов реакции, а также сравнительный анализ технологий синтеза МТБЭ.

Во втором разделе описан технологический процесс и технологическая схема синтеза МТБЭ на установке Д-3/5, произведён расчёт составов реакционной массы в равновесном состоянии при различных температурах и мольном соотношении исходных реагентов, а также предложено усовершенствование существующей технологической схемы.

В третьем разделе проведён расчёт материального баланса и экономической выгоды предложенного расчёта.

В заключении сделаны выводы о написанной выпускной квалификационной работе.

Abstract

Subject matter of final qualification work: "Optimization of process of methyl tert-butyl ether production without water washing of spent hydrocarbons in LLC "Tolyattikauchuk".

Purpose of work - modernization of MTBE D-3/5 synthesis unit in order to increase production productivity.

Objectives:

- to study scientific, technical and patent literature on MTBE synthesis technologies;

- to analyze the technology of synthesis;

- compare different MTBE synthesis technologies in the world and in Russia;

- calculate the composition of the reaction mass in the equilibrium state at different temperatures and molar ratio of the starting reagents;

- obtain dependences of isobutylene and methanol content on molar ratio with regard to temperature as well as dependences of degree of transformation;

- to improve the process flow diagram of the reactor unit;

- to calculate a material balance.

The object of work - MTBE D-3/5 synthesis unit.

Subject of study - the effect of different temperatures and molar ratios of methanol: isobutylene on the content of these products at the exit of the reaction zone.

The graduate qualification work is presented on 54 pages, includes 11 tables, 11 figures, a list of 31 used sources. The graduate qualification work consists of an introduction, a literary

Review, three sections, the conclusion, a list of used sources.

The first section contains a literature review of the synthesis of MTBE, the chemistry of the process, the physical and chemical properties of the initial

reagents of the reaction products, as well as a comparative analysis of the MTBE synthesis technology.

The second section describes the technological process and the technological scheme of MTBE synthesis at the D-3/5 plant, the calculation of the composition of the reaction mass in the equilibrium state at different temperatures and molar ratio of the initial reagents, as well as the improvement of the existing technological scheme was proposed.

In the third section, the calculation of the material balance and economic benefits of the proposed calculation was carried out.

In the conclusion made conclusions about the written graduate qualification work.

Содержание

Введение.....	7
1 Литературный обзор	8
1.1 Характеристика производства МТБЭ	8
1.2 Химизм процесса	8
1.3 Физико-химические свойства исходных реагентов и продуктов реакции	11
1.4 Сравнительный анализ технологий синтеза МТБЭ.....	15
1.4.1 Процесс ОАО НИИ «Ярсинтез»	15
1.4.2 Процесс фирмы «Erdolchemies»	17
1.4.3 Процесс по НИИМСК.....	19
1.4.4 Синтез МТБЭ по способу фирмы «Snamprogetti»	20
1.5 Патентный поиск в области синтеза МТБЭ и выборе оптимальных условий для протекания процесса.....	22
1.5.1 Краткое описание и анализ патентов	22
2 Технологический раздел.....	26
2.1 Описание технологического процесса и технологическая схема производства Д-3/5.....	26
2.2 Расчёт составов реакционной массы в равновесном состоянии при различных температурах и мольном соотношении исходных реагентов	32
2.3 Усовершенствование технологической схемы	46
3 Расчёт материального баланса и экономической выгоды	48
Заключение	56
Список используемой литературы и используемых источников.....	57

Введение

В настоящее время остро стоит вопрос о защите окружающей среды. В том числе и переход на более экономичное, а главное безопасное топливо. Вследствие этого производство моторных топлив подвергается большим изменениям и модернизациям [4].

Ранее в нашей стране существовала такая антидетонирующая присадка к моторному топливу как тетраэтилсвинец, которая является ядовитым, канцерогенным металлоорганическим соединением. Именно поэтому этилированный бензин вывели с производства и начали внедрять более экологически безопасные присадки. Например, ЭТБЭ, третичный амил-метилловый эфир, трет-гексилловый эфир, МТБЭ и другие [8].

Их применяют для более полного сгорания топлива, увеличивая его октановое число, а также они выступают как оксигенаты.

В данной работе рассматривается процесс синтеза МТБЭ, выбор оптимальных условий для более полного протекания реакции, а также усовершенствование технологической схемы блока реакторов.

Метил-трет-бутиловый эфир это компонент, повышающий октановое число в моторных топливах. Представляет собой прозрачную жидкость, с ароматическим запахом, которая легко воспламеняется и имеет 4 класс опасности. Октановое число по исследовательскому методу 115-135 [10].

Добавка МТБЭ к топливу уменьшает расход нефти, при производстве товарного бензина, а также уменьшение объёма происходит благодаря более низким требованиям к октановой характеристике обычных углеводородных компонентов бензина.

1 Литературный обзор

1.1 Характеристика производства МТБЭ

«Установка МТБЭ Д-3/5 позволяет получить метил-трет-бутиловый эфир с помощью реакции этерификации, то есть взаимодействия изобутилена с метанолом в присутствии кислого катализатора, с выделением целевого продукта.

Проектная мощность установки 80000 т/год.

Стадии получения МТБЭ:

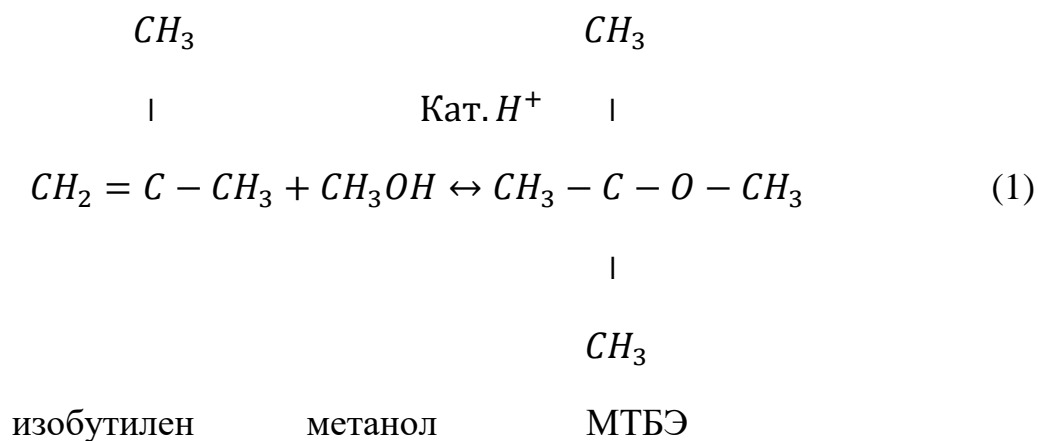
- приём БИФ;
- приготовление углеводородной шихты;
- синтез метил-трет-бутилового эфира на неподвижном катализаторе;
- ректификация полученной массы с выделением целевого продукта (МТБЭ).

Существуют также вспомогательные стадии процессы:

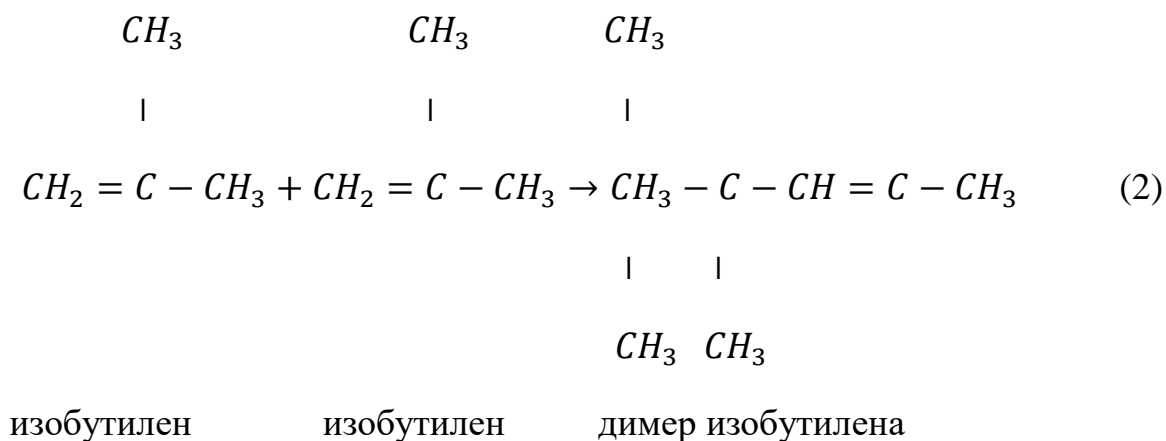
- загрузка катализатора в реакторы и его осушка метанолом;
- освобождение аппаратов от продуктов и узел сбора продуктов после ППК и ручного стравливания паров углеводородов» [15].

1.2 Химизм процесса

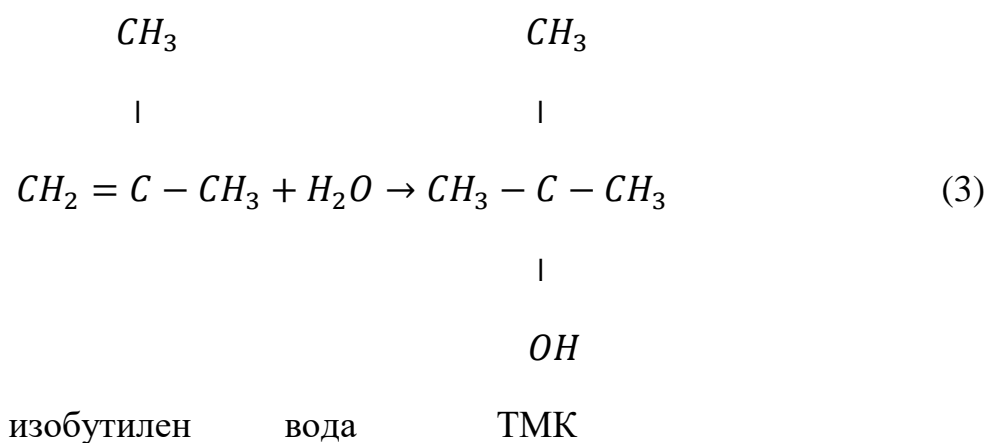
Исходными реагентами являются метанол и изобутилен, который содержится в БИФ. В качестве катализатора используют макропористый сульфокатионит «Тулсион Т-62 МР WET». Основная реакция представлена в формуле 1 [5].



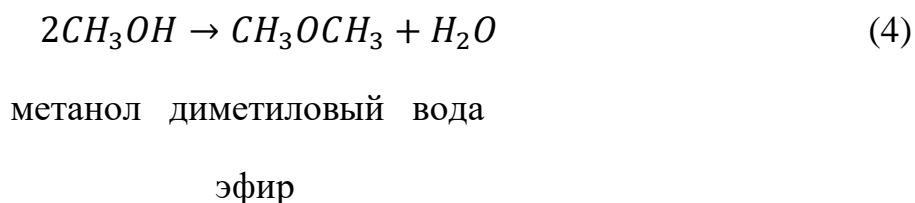
Помимо основной реакции могут протекать и побочные, например, при нехватке метанола может протекать реакция димеризации изобутилена, которая представлена в формуле 2.



Также может происходить образование ТМК (триметилкарбинола), по реакции 3.



Ещё одна побочная реакция – межмолекулярная дегидратация метанола, протекающая по реакции 4.



Количество ТМК в реакции 3 зависит от содержания воды в исходно сырье, её содержание должно быть не более 0,05 % мас.

Реакции 2 и 4 протекают в небольшой степени.

«Синтез МТБЭ проводят при повышенном давлении, чтобы превратить все исходные компоненты в жидкое состояние, реакция обратима и проходит с выделением тепла, то есть экзотермическая, выделяется 41,9 кДж/моль тепла.

Чтобы обеспечить хорошую производительность и при этом минимальное образование побочных продуктов нужно обеспечить оптимальный температурный режим. Этого достигают с помощью парового конденсата, который подаётся в межтрубное пространство реакторов с температурой 40-60 °С.

Катализатор имеет определенный срок работы, примерно 1-1,5 года после чего он требует замены. Если показатель активности катализатора ПСОЕ становится меньше 50 %, катализатор подлежит замене» [15].

1.3 Физико-химические свойства исходных реагентов и продуктов реакции

Исходным сырьём является БИФ – бутилен - изобутиленовая фракция, на основе которой, добавляя метанол, делают углеводородную шихту. БИФ должна соответствовать следующему углеводородному составу:

- бутадиен, не более 0,5 % мас.;
- ацетонитрил, не более 0,001 % мас.;
- изобутилен 30-40 % мас.;
- свободная вода отсутствует.

Для осушки катализатора используется метанол. Это простейший одноатомный спирт, который представляет собой бесцветную прозрачную жидкость без растворимых примесей [24].

«В таблице 1 представлены требования к техническому метанолу по ГОСТ 2222-95» [7].

Таблица 1 – Требования к техническому метанолу

Наименование показателя	Норма для марки	
	А ОКП 24 2111 0130	Б ОКП 24 2111 0140
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость без нерастворимых примесей	
Плотность при 20°С, г/см ³	0,791-0,792	

Продолжение таблицы 1

Наименование показателя	Норма для марки	
	А ОКП 24 2111 0130	Б ОКП 24 2111 0140
Смешиваемость с водой	Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции	
Температурные пределы: предел кипения, °С 99 % продукта перегоняется в пределах, °С, не более	64,0-65,5	
	0,8	1,0
Массовая доля воды, %, не более	0,05	0,08
Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %, не более	0,0015	
Массовая доля альдегидов и кетонов пересчете на ацетон, %, не более	0,003	0,008
Массовая доля летучих соединений железа в пересчете на железо, %, не более	0,00001	0,0005
Испытания с перманганатом калия, мин, не менее	60	30
Массовая доля аммиака и аминокислот в пересчете на аммиак, %, не более	0,0001	-
Массовая доля хлора, %, не более	0,0001	0,001
Массовая доля серы, %, не более	0,0001	0,001
Наименование показателя	Норма для марки	
	А ОКП 24 2111 0130	Б ОКП 24 2111 0140
Массовая доля нелетучего остатка после испарения, %, не более	0,001	0,002
Удельная электрическая проводимость, См/м, не более	$3 \cdot 10^{-5}$	-
Массовая доля этилового спирта, %, не более	0,01	-
Цветность по платино-кобальтовой шкале, единицы Хазена, не более	5	-

«Реакция проходит в присутствии кислого катализатора «Гулсион Т-62 MP WET». В таблице 2 приведены его физико-химические показатели, которым он должен соответствовать по ТУ 20.16.59-061-48158319-2020» [25].

Таблица 2 - Физико-химические показатели катализатора

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Сферические зёрна
Полная статистическая обменная ёмкость, ммоль/г	1,0-4,5
Массовая доля влаги, %, не более	40

Такого рода катализатор относится к ионообменным смолам. Он представляет собой сферические зёрна, не образуя пыли и не выделяя в воздух летучие химические вещества. На рисунке 1 представлен внешний вид катализатора [27].



Рисунок 1 – Внешний вид катализатора Тулсион Т-62 МР WET

Целевым (товарным) продуктом является метил-трет-бутиловый эфир.

«Смесь бензина и МТБЭ имеет следующие свойства:

- улучшаются антидетонационные свойства легкокипящих составляющих бензина, увеличивается детонационная стойкость и стабильность топлива;
- снижается температура запуска двигателя и токсичность отработавших газов;

– уменьшается интенсивность изнашивания деталей двигателя, образование нагара и лаковых отложений;

– сокращается расход топлива» [12].

«МТБЭ должен соответствовать требованиям ТУ 38.103704-90, которые представлены в таблице 3» [26].

Таблица 3 – Требования к товарному МТБЭ

Наименование	Норма по маркам		
	А	Б	В
Внешний вид	Прозрачная жидкость		
Массовая доля МТБЭ, %, 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 C ₄ и C ₈ , %, не более	1,5	1,5	3,0
Массовая доля влаги, %, не более	0,10	0,10	0,10
Механические примеси	отс.	отс.	отс.

«В таблице 4 сведены физико-химические свойства МТБЭ» [23].

Таблица 4 - Физико-химические свойства метил-трет-бутилового эфира

Свойства	Единица измерения	Значение
Температура кипения	°С	55,2
Температура плавления	°С	-109
Давление насыщенных паров	кПа (20 °С)	27,1
Теплота парообразования	кДж/кг	332,5
ПДК в атмосферном воздухе	мг/м ³	0,5
Относительная плотность при 20 °С	-	0,7405

Продолжение таблицы 4

Свойства	Единица измерения	Значение
Удельная теплоёмкость	кДж/кг·К	2,1
Теплота парообразования	кДж/кг	332,5
Температура вспышки	°С	-27
Температура самовоспламенения	°С	443
Теплота образования	кДж/моль	291

Бутан-бутиленовая фракция – побочный продукт при синтезе МТБЭ, должна соответствовать следующим требованиям, которые указанные в таблице 5.

Таблица 5 – Требования к ББФ

Наименование показателя	Норма
Массовая доля изобутилена, %	Не нормируется
Массовая доля метанола, %	Не нормируется
Массовая доля МТБЭ, %	Не более 0,1

После ректификационной колонны № 212 ББФ частично возвращают в ёмкость 201, для разбавления БИФ и получения нужной концентрации изобутилена в фракции, а также часть отправляют на производство ДВМ и отдувки.

1.4 Сравнительный анализ технологий синтеза МТБЭ

1.4.1 Процесс ОАО НИИ «Ярсинтез»

Сырьем являются третичный олефин (изобутилен или изоамилены: 2-метил-бутен-1 и 2-метил-бутен-2) и спирт (метанол или этанол). Реакцию

проводят в температурном режиме 50 – 80 °С и давлении 4 – 12 атмосфер [13].

В качестве катализаторов используются ионообменные смолы в Н – форме, такие как: КИФ-Т и КУ-2ФПП.

Принципиальная схема получения высокооктановых эфиров представлена на рисунке 2.

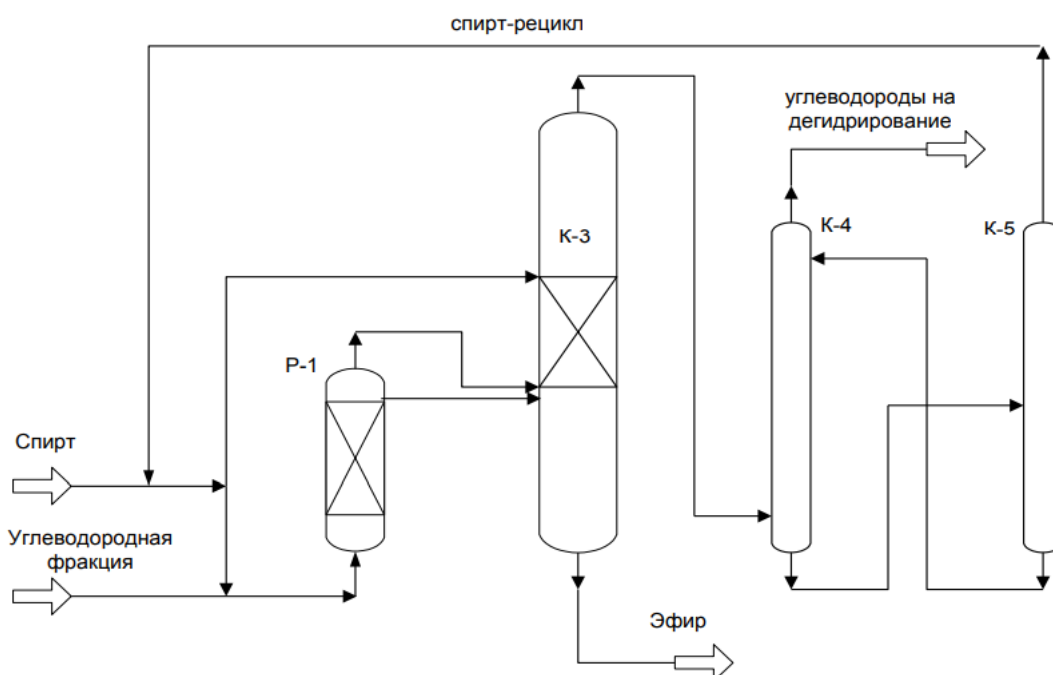


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения высокооктановых эфиров

«Углеводородную фракцию и спирт, смешивают в заданном мольном соотношении и подают в реактор Р-1 испарительно-адиабатического типа. Он представляет собой полый цилиндрический аппарат, заполненный катализатором. Тепло от протекания реакции снимается за счет разогрева реакционной массы от начальной температуры 30 – 45 °С до 70 – 80 °С, а также за счет испарения части реакционной массы» [2].

Реакционная масса выводится из реактора Р-1 верхом в паровой и жидкой фазе. Эти потоки подают в реакционно – ректификационный аппарат К-3. Он содержит три зоны:

- верхнюю (для отделения непрореагировавших углеводородов C_4 от метанола и эфиров);
- среднюю, которую заполняют катализатором (для синтеза эфиров и их вывода из зоны реакции);
- нижнюю (для отделения МТБЭ от углеводородов C_4 и метанола).

Реакционную массу из реактора подают в колонну К-3 под слой катализатора. Метанол подаётся на слой катализатора. Сверху колонны К-3 отбирается ББФ, которая подается в колонну К-4 для водной отмывки C_4 – фракции от метанола. «Кубовый продукт колонны К-3 – товарный МТБЭ – выводится с установки. В верхнюю часть колонны К-4 подается вода. Сверху колонны К-4 отбирается отмытая углеводородная фракция, которую возвращают на стадию дегидрирования. Метанольную воду из куба колонны К-4 подают на питание колонны К-5, предназначенную для отгонки спирта от воды. Обогрев колонны К-5 осуществляют водяным паром с помощью выносного кипятильника. Воду из куба колонны К-5 подают в верхнюю часть колонны К-4» [2].

1.4.2 Процесс фирмы «Erdolchemies»

Рассмотрим схему производства, представленную на рисунке 3.

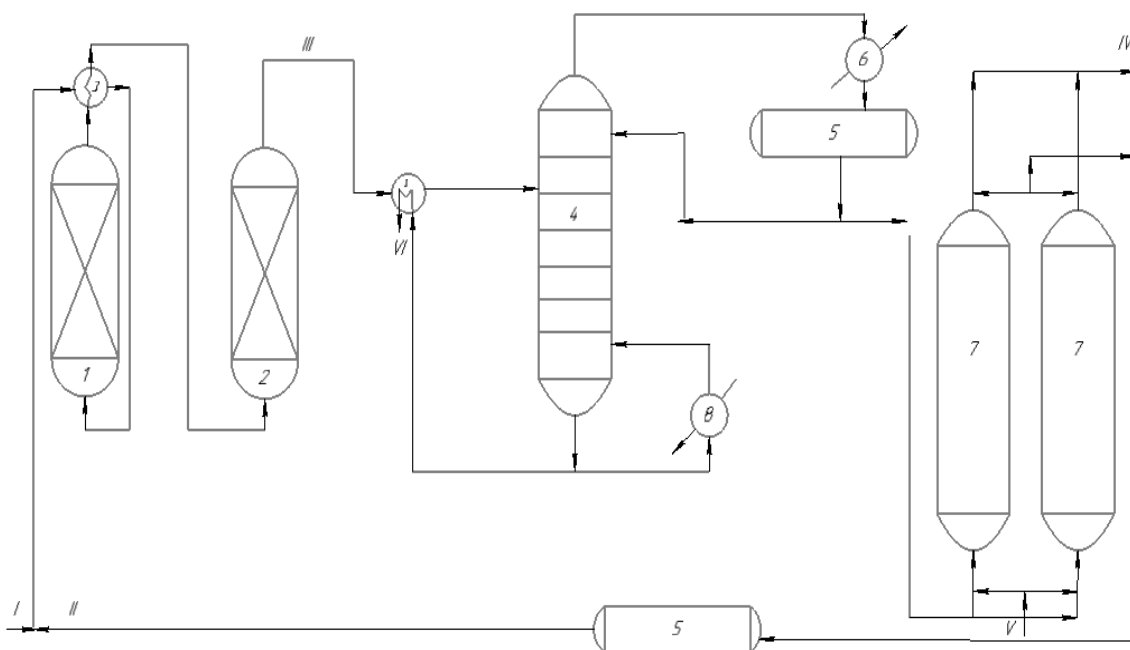


Рисунок 3 – Схема синтеза МТБЭ, используемая на фирмой «Erdolchemies»

Свежий метанол (I) смешивают метанолом возвратным (II), эти два потока подают в теплообменник (3) где нагревают, затем подают в два последовательных реактора (1,2), где происходит синтез МТБЭ. «Далее реакционную смесь (III) направляют в теплообменник (3), где её охлаждают и подают в колонну выделения МТБЭ (4), низ колонны оборудован кипятильником (8). Кубовый продукт (4) колонны направляют в теплообменник (3) из которого выводят товарный МТБЭ (VI). Метанол, выходящий сверху колонны подают в холодильник (6), охладив подают в емкость (5), где происходит разделение, конденсат возвращают в колонну (4), а газ подают в адсорберы (7), в которые, также подают углеводородную фракцию (V). Отработанная углеводородная фракция (IV) отводится сверху, а отделенный метанол возвращают в систему» [2].

Преимуществами данного процесса являются:

- энергоемкость;
- невысокие капитальные затраты;
- проведение реакций без использования трубчатого реактора;
- возможность использования сырья практически любого качества [1].

1.4.3 Процесс по НИИМСК

Схема процесса синтеза МТБЭ по данному методу представлена на рисунке 4.

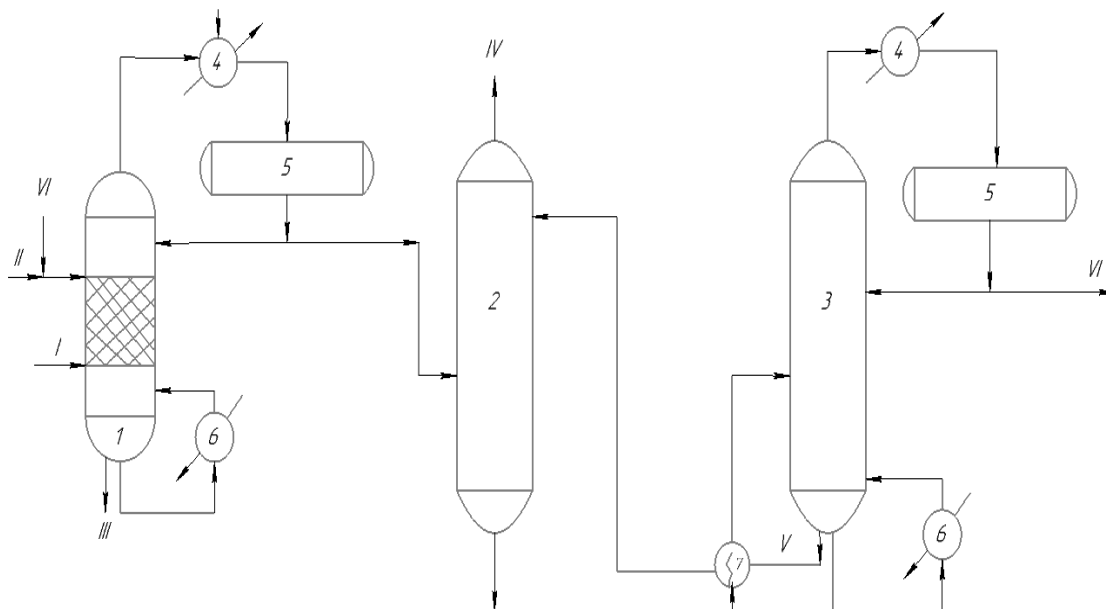


Рисунок 4 - Схема процесса синтеза МТБЭ по методу НИИМСК

Процесс основан на использовании формованного сульфокатионита в качестве катализатора. Данный метод позволяет достичь степени превращения C_4H_8 99% и выше.

Исходными реагентами могут служить углеводородные C_4 -фракции различного происхождения с содержанием C_4H_8 10-65 % (масс.).

В реакционно-ректификационная колонна (1) состоит из двух блоков: реакционного пространства и ректификационного блока.

В первый загружают слой катализатора. Смесь метанола чистого и возвратного (II,VI) подают в верхнюю часть колонны реакционного пространства, а углеводородную фракцию (I) в нижнюю.

«После протекания реакции в ректификационном блоке происходит отделение МТБЭ и компонентов не вступивших в реакцию. МТБЭ (III) выводят снизу колонны. Отработанная фракция поступает в абсорбционную колонну (2) для отмывки метанола водой (V). Сверху колонны выводится

отработанная углеводородная фракция (IV), а метанольную воду подают в колонну регенерации (3). В ней происходит разделение: возвратный метанол (VI) направляется для приготовления углеводородной шихты, а отделенная вода (V) поступает в абсорбционную колонну (2)» [2].

1.4.4 Синтез МТБЭ по способу фирмы «Snamprogetti»

Данный метод позволяет перерабатывать C_4 - фракции, содержащие любое содержание C_4H_8 .

По этому способу были разработаны три варианта синтеза эфира: при стандартной (97-98%), высокой (99% и выше) и ультравысокой (99,9%) конверсии C_4H_8 .

На рисунке 5 представлена схема синтеза МТБЭ по способу фирмы «Snamprogetti».

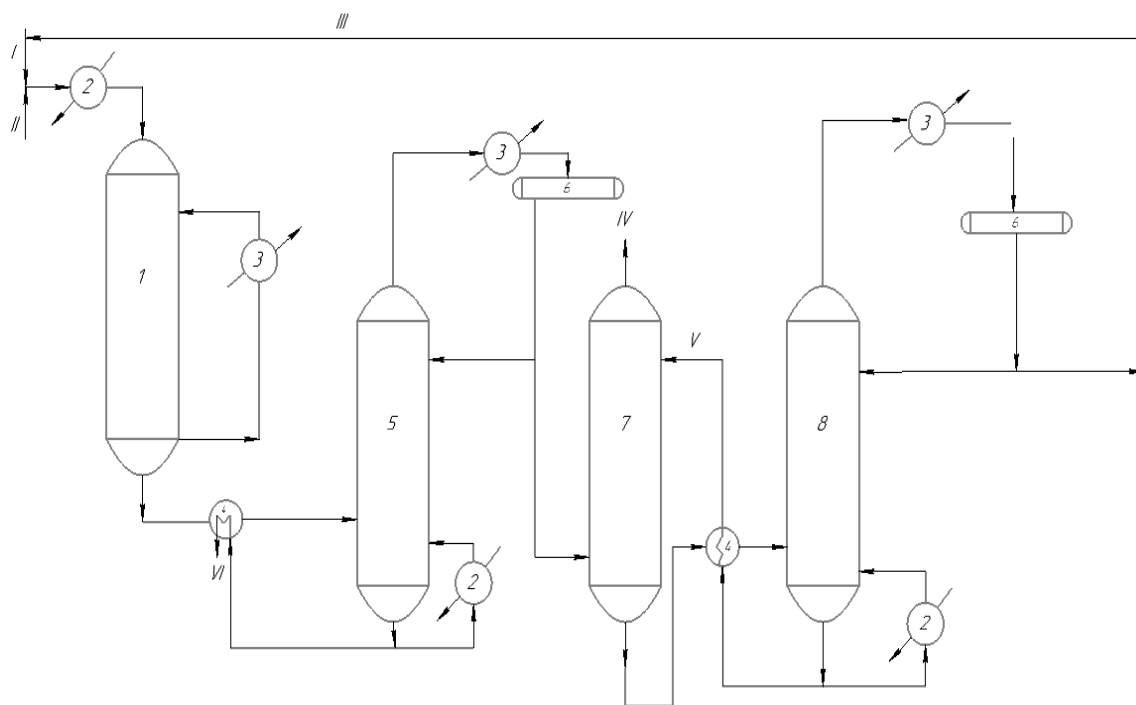


Рисунок 5 – Схема синтеза МТБЭ по методу фирмы «Snamprogetti»

«Смесь возвратного (III) и свежего (I) метанола смешивают с углеводородной C_4 фракцией (II), нагревают в кипятильнике (2) и подают ректор (1), где в присутствии катализатора синтезируется МТБЭ. Для

поддержания необходимого температурного режима реактор оборудован выносным холодильником (3). Прореагировавшая реакционная масса, охлаждаясь в теплообменнике (4), поступает на разделение в колонну (5), где в кубе остаётся МТБЭ, который выводят снизу колонны, охлаждая в холодильнике (2) и проходя через теплообменник (4) выводится с установки. Сверху выводят пары азеотропа и частично попавший в смесь МТБЭ, они поступают в холодильник (3). Здесь происходит конденсация в емкость (6), а смесь подают в колонну (7), в которой отделяется отработанная углеводородная фракция (IV). Метанол подают в теплообменник, где он охлаждается (4) и поступает в колонну (8), где отделяется от воды (V), выводится сверху колонны и конденсируется в емкости (6). Затем потоком (III) поступает на приготовление углеводородной шихты» [2].

Из приведенных технологий, можно сделать вывод, что процесс синтеза метил-трет-бутилового эфира должен проходить в несколько стадий:

- проведение синтеза в реакторе в присутствии кислого катализатора при повышенных температуре и давлении;
- ректификация реакционной массы и выделение МТБЭ;
- выделение метанола из отработанных углеводородов.

Для достижения высокой производительности катализатора, а также высокой степени превращения исходных продуктов реакции в состоянии близком к равновесному, нужно поддерживать необходимый температурный режим работы реактора.

Состояние близкое к равновесному характеризует наибольшую степень превращения исходных продуктов реакции при различных условиях протекания процесса (например, содержание изобутилена в исходной C₄-фракции или же мольное отношение метанол: изобутилен).

Промышленная установка включает в себя реакторный блок, ректификационный узел, а также блок выделения метанола из отработанных углеводородов.

1.5 Патентный поиск в области синтеза МТБЭ и выборе оптимальных условий для протекания процесса

В ходе работы были проанализированы 3 патента по способу получения метил-трет-бутилового эфира, в таблице 6 приведены их перечень и авторские свидетельства.

Таблица 6 – Перечень патентов и авторские свидетельства

Страна	Название изобретения	Регистрационный номер заявки патента, автор свидетельства и дата	Классификационный индекс
RU	«Способ получения метил-трет-бутилового эфира»	4952514/04 Капустин П.П Прокудина Т.М Ворожейкин А.П Кожин Н.И Ухов Н.И 27.02.1995	С 07 С 41/06, 43/04
RU	«Способ получения метил-трет-бутилового эфира»	94001094/04 Капустин П.П Кузьмин В.З Сучков Ю.П Макаров М.Г 10.07.1996	С 07 С 41/06, 43/04
RU	«Способ получения метил-трет-бутилового эфира»	94001095/04 Капустин П.П Ворожейников А.П Рязанов Ю.И Гаврилов Г.С Ухов Н.И 10.07.1996	С 07 С 43/04, 41/06

Ниже рассмотрим краткое описание и анализ патентов и обоснуем их выбор.

1.5.1 Краткое описание и анализ патентов

«В патенте RU С 07 С 41/06, 43/04 авторы предлагают получать МТБЭ контактированием изобутилен содержащей С₄ - фракции и метанола в жидкой фазе при повышенной температуре в присутствии катализатора –

сульфокатионита в Н - форме в двух реакционных зонах при общем мольном соотношении метанол : изобутилен, равном 0,90 – 0,99:1, с подачей 85 – 95 % исходной С₄ - фракции в первую реакционную зону и оставшегося количества во вторую реакционную зону при поддержании температуры во второй реакционной зоне 20 – 40 °С с последующим разделением реакционной смеси и выделением целевого продукта. Это ведёт к снижению энергозатрат на стадии выделения метанола из отработанной С₄ - фракции и повышению производительности катализатора» [17].

«В патенте RU С 07 С 41/06, 43/04 авторы предлагают синтезировать МТБЭ с помощью взаимодействия метанола с изобутиленом в присутствии сульфокатионита в Н – форме, подавая их в две реакционные зоны, с подачей метанола в первую реакционную зону и проведение процесса до степени превращения 95 – 99 ° и температуре в интервале от 20 – 40 °С до 80 – 100 %, с отделением образовавшегося МТБЭ в ректификационной колонне и подачей непрореагировавших веществ во вторую зону, в которой проводят процесс при температуре от 20 – 30 °С до 40 – 58 %» [18].

На рисунке 6 показана предложенная схема получения МТБЭ.

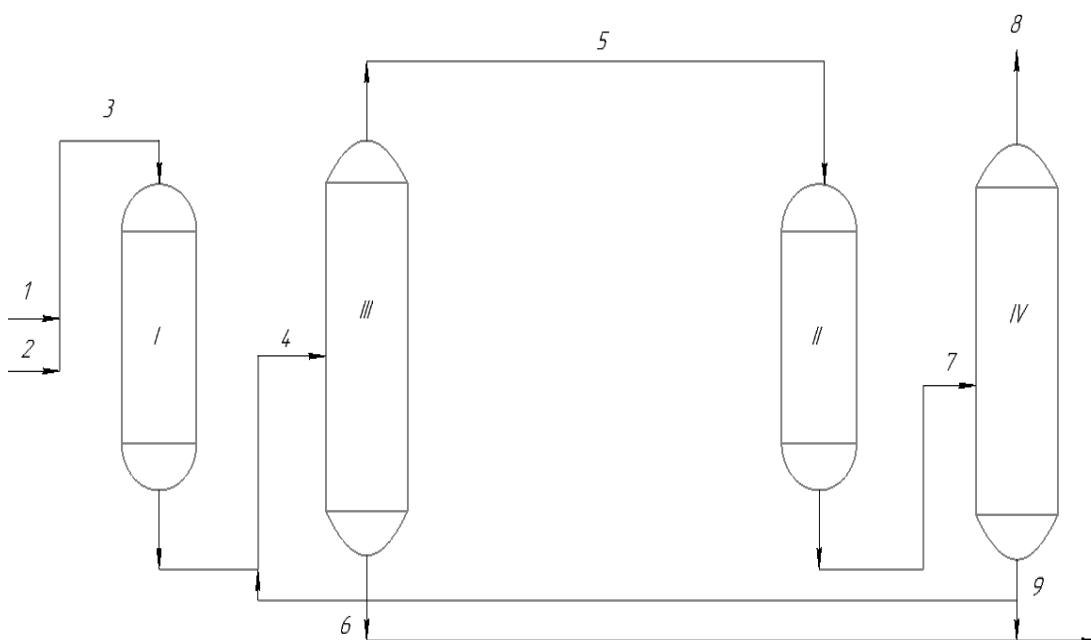


Рисунок 6 – Схема синтеза МТБЭ

«Процесс осуществляют на установке непрерывного действия. Метанол (поток 1) в заданном соотношении непрерывно дозируют с исходной C₄ - фракцией (2). Полученную смесь (3) подогревают и подают в реактор 1, запененный катализатором – сульфокатионитом в Н – форме. Выходящую из реактора 1 реакцию смесь (4) направляют в ректификационную колонну III, кубом которой выводят МТБЭ (6). Верхом колонны отгоняют дистилят (5), содержащий наряду с непрореагировавшими метанолом и изобутиленом некоторое количество МТБЭ. Отгон колонны III подают в реактор II, заполненный катализатором сульфокатионитом в Н – форме. Выходящую из реактора II реакцию массу (7) направляют в ректификационную колонну IV, верхом которой отгоняют отработанные углеводороды (8), содержащие 0,01 – 0,02 % мас. метанола. Кубом колонны IV выводят смесь МТБЭ и углеводородов C₄ (9). Кубовые потоки ректификационных колонн III и IV (6 и 9) соединяют и выводят как товарный МТБЭ. Для снижения содержания углеводородов C₄ в товарном продукте куб колонны IV (9) направляют в питание колонны III, где происходит более глубокий отгон углеводородов» [18].

Отличительными признаками изобретения являются проведение процесса:

- при мольном соотношении метанол: изобутилен в исходной смеси реагентов равном 0,90 : 0,99 : 1;
- при степени превращения метанола в первой реакционной зоне 95 - 99 %;
- при температуре в первой реакционной зоне в интервале от 20 – 40 до 80 – 100 °С;
- при температуре во второй реакционной зоне в интервале от 20 – 30 до 40 – 58 °С.

«В патенте RU С 07 С 43/04, 41/06 предлагается получать МТБЭ с помощью взаимодействия метанола с изобутиленом в присутствии сульфокатионита в Н – форме, подавая их в две реакционные зоны, с подачей

метанола в первую реакционную зону и проведение процесса до степени превращения 95 – 99 и температуре в интервале от 25 – 40 °С до 80 – 110 %, с отделением образовавшегося МТБЭ в ректификационной колонне и подачей непрореагировавших веществ во вторую зону, в которой проводят процесс при температуре от 25 – 40 °С до 45 – 58 %» [19].

Технологическая схема синтеза используется такая же, что и в патенте С 07 С 41/06, 43/04, представленная на рисунке 6.

Задачей данного изобретения является улучшение качества целевого продукта – МТБЭ, а также уменьшение содержания изобутилена в отработанной С₄ - фракции.

Представленные выше патенты подходят для выполнения нами дальнейших расчётов, так как они выполняются для различных мольных соотношений метанол : изобутилен, в диапазоне температур 30, 40, 50 °С, а также построения зависимостей содержания метанола и изобутилена, а также степени их превращения от мольных соотношений при учёте температур. Для расчётов использовалась формула константы равновесия, так как известно, что при производстве МТБЭ для достижения высокой степени превращения исходных продуктов реакции необходимо поддерживать низкую температуру, но при этом снижается скорость реакции и невозможно достичь состояния, близкого к равновесному, за взятое в промышленности время контакта с катализатором исходных реагентов [29].

Поэтому, в следующем разделе будет произведён расчёт, который позволит определить оптимальные температурные условия для проведения синтеза, а также мольные соотношения метанола и изобутилена, для повышения производительности катализатора и снижения энергозатрат на отмывку метанола из отработанной С₄ - фракции благодаря высокой степени превращения исходных реагентов [30].

2 Технологический раздел

2.1 Описание технологического процесса и технологическая схема производства Д-3/5

Производство МТБЭ, с помощью реакции этерификации в присутствии кислого катализатора происходит по схеме, которая представлена на рисунке 7 [3].

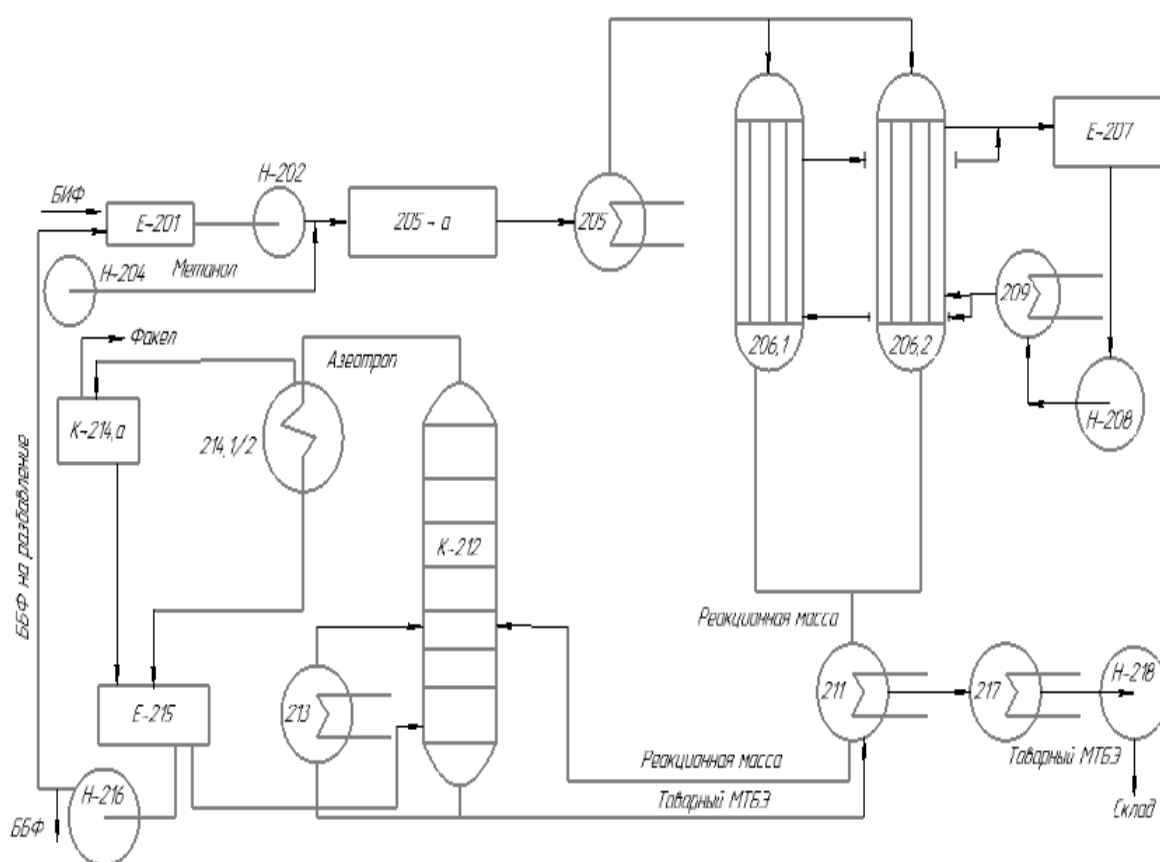


Рисунок 7 – Технологическая схема производства МТБЭ из БИФ, на установке Д-3/5

«Основным сырьём для синтеза МТБЭ является изобутилен, содержащийся в БИФ, она принимается на установку из отделения Д-1 ТСЦ, её перекачивают насосом в ёмкость 201. Сюда же насосом 216 подают ББФ, это делается для того, чтобы концентрация бутилен-изобутиленовой фракции

была стабильна 33-35 %, поэтому к ней добавляют обеднённую фракцию без изобутилена, тем самым разбавляя её. Давление в ёмкости 201 поддерживается в районе 2-4 атмосфер» [15].

Приготовление углеводородной шихты происходит в смесителе 205 а. БИФ перекачивают насосом 202 из ёмкости 201, подача метанола осуществляется насосом 204 в смеситель 205 а.

Корректируют расход метанола автоматически хроматографом в зависимости от изменения весового (или мольного) соотношения концентрации метанола и изобутилена в шихте [20].

Расчёт дозировки метанола, представлен в формуле 5:

$$F_{\text{мет}} = F_{\text{угл}} \cdot C_{\text{изоб}} \cdot 32 \cdot \frac{M}{100} \cdot 56 \quad (5)$$

где $F_{\text{угл}}$ – расход исходной фракции C_4 , т/ч;

$C_{\text{изоб}}$ – концентрация изобутилена в исходной фракции C_4 , % мас;

M – мольное соотношение метанол/изобутилен;

32 – молярная масса метанола, г/моль;

56 – молярная масса изобутилена, г/моль.

В смесителе происходит перемешивание БИФ и метанола, в результате чего получают углеводородную шихту.

При использовании БИФ с массовой долей C_4H_8 до 30 %, мольное соотношение метанол: изобутилен выдерживается в пределе 0,95-1,03: 1. Если содержание C_4H_8 выше 30 % мас., то мольное соотношение метанол: изобутилен выдерживается в пределе не более 1,3: 1 [9].

Шихта поступает в теплообменник 205, где её подогревают горячей водой, которая подаётся по межтрубному пространству аппарата до 25-30 °С. Подготовленную шихту подают в трубчатые реактора 206,1 и 206,2.

Изначально в трубное пространство заливают воду для полного заполнения всего объёма трубок катализатором по высоте, после чего

загружают катализатор, затем воду сливают и в трубное пространство подают метанол для осушки катализатора от влаги. Осушка катализатора ведётся до содержания влаги в метаноле не более 2 % мас [11].

Если катализатор свежий и влажный допускается его загрузка без предварительного заполнения трубок водой.

При загрузке повторно используемого осушенного катализатора заполнение водой реакторов также не обязательно.

После осушки катализатора, метанол сливают и в трубное пространство реакторов подают подогретую шихту.

Из-за использования ингаза на работающей установке могут образовываться коррозионно-активные примеси (угольная кислота), поэтому все действия по подготовке оборудования к пуску и создания избыточного давления в ёмкостях проводят с применением азота.

В присутствии катализатора под избыточным давлением 8-13 атмосфер происходит синтез МТБЭ.

Реакция протекает с большим выделением тепла, для его отведения в межтрубное пространство реакторов подают охлаждённый паровой конденсат, температура которого 40-60 °С.

После того как тепло отведено, конденсат поступает в емкость 207 откуда насосом 208 перекачивается в холодильник 209, где охлаждается водой и снова поступает в реактора.

Тем временем реакционная смесь, которая содержит примерно 40 % МТБЭ, а также не прореагировавший метанол и изобутилен, через рекуператор 211, где её нагревают теплом кубовой жидкости колонны 212, поступает в ректификационную колонну 212 на 12 и 15 тарелки. Всего в колонне 30 тарелок. Давление в колонне выдерживается в районе 4 - 6 атмосфер.

Образовавшийся азеотроп выходит верхом колонны, товарный МТБЭ остаётся в кубе. Температура кипения азеотропа 49-50 °С, МТБЭ 120-121 °С.

Азеотроп представляет собой смесь нераздельно кипящих компонентов, ББФ и метанола [14].

Товарный МТБЭ подают в рекуператор, где он охлаждается, тем самым нагревая реакционную массу. После чего его подают в теплообменник 217, где ещё немного отводится тепло оборотной водой, отсюда МТБЭ перекачивают насосом 218 на склад ИП-20-30.

Выход товарного МТБЭ в пределах 98-99 %.

Обогрев колонны регулируется кипятильником 213. По межтрубному пространству проходит пар, с температурой 200 °С и давлением 12-13 атмосфер, по трубному куб колонны.

В процессе ректификации пары с верха колонны (азеотроп) подают в дефлегматоры 214,1 и 214,2, здесь их охлаждают водой, циркулирующей в трубном пространстве, вследствие чего происходит конденсация ББФ с небольшим содержанием метанола, которая сливают в ёмкость 215.

Лёгкую пропан-пропиленовую фракцию оттудавают в рассольный конденсатор 214 а, в качестве рассола используют CaCl_2 , который имеет температуру 0 °С.

В конденсаторе 214 а углеводороды C_4 конденсируют и сливают в ёмкость 215, а лёгкие C_3 отправляют на факел [16].

Из ёмкости 215 насосом 216 сконденсированную бутиленовую фракцию с небольшим содержанием метанола отправляют на производство ДВМ, частично возвращая в ёмкость 201 для доведения концентрации и в виде флегмы в колонну 212.

Флегмовое число колонны выдерживается в пределах 6-8.

В таблице 7 представлен материальный баланс производства синтеза МТБЭ установки Д-3/5.

Таким образом, потери метанола и изобутилена составляют 2,08 и 2,43 % мас., что достаточно много.

Таблица 7 – Материальный баланс установки Д-3/5

Компоненты	Поток 1 Бутан-бутиленовая фракция (БИФ) со склада		Поток 7 ББФ-возврат (верх колонны №212)		Поток 2 Метанол со склада		Поток 3 БИФ+ББФ - возврат		Поток 4 Шихта БИФ+ возврат+ метанол		Поток 5 Реакционная смесь на ректификацию в колонну № 212	
	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%
Углеводороды C ₃	60,06	0,35	25,52	0,53			85,58	0,39	85,58	0,33	85,58	0,33
Изобутан	1570,13	9,15	674,68	14,01			2244,80	10,22	2244,8	8,64	2244,80	8,72
Н-бутан	2927,47	17,06	1255,93	26,08			4183,40	19,04	4183,4	16,09	4183,40	16,25
Изобутилен	6434,94	37,5	117,02	2,43			6551,97	29,81	6551,97	25,46	393,11	1,53
Н-бутилены	6136,36	35,76	2626,47	54,54			8762,84	39,88	8762,84	33,64	8759,16	34,03
Бугадиен- 1,3	27,46	0,16	11,56	0,24			39,01	0,18	39,01	0,14	39,01	0,15
Метанол			100,17	2,08	3766,55	99,97	100,14	0,46	3866,72	15,65	351,01	1,36
МТБЭ			4,33	0,09			4,33	0,02	4,33	0,02	9662,35	37,53
МВБЭ											4,85	0,02
Вода	3,43	0,02			1,13	0,03	3,43	0,02	4,56	0,02	1,00	0,0039
ДМЭ											1,60	0,0060
ТМК											14,64	0,06
Димеры											1,74	0,007
Итого	17159,85	100	4815,68	100	3767,68	100	21975,53	100	25743,21	100	25742,27	100

Продолжение таблицы 7

Компоненты	Поток 6 МТБЭ на склад		Поток 8 ББФ верх колонны № 212		Поток 10 Отдувки		Поток 9 ББФ на ДВМ или Д-1	
	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%
Углеводороды C ₃			85,58	0,53	0,26	1,3	59,9	0,53
Изобутан			2244,80	13,98	1,9	9,79	1568,2	13,99
Н-бутан			4183,40	26,05	6,26	32,33	2921,2	26,05
Изобутилен			393,11	2,47	6,89	35,61	269,2	2,4
Н-бутилены	3,88	0,04	8755,29	54,57	2,45	12,67	6126,4	54,64
Бутадиен- 1,3			39,01	0,24	0,12	0,63	27,3	0,24
Метанол	20,36	0,21	330,356	2,05			230,5	2,06
МТБЭ	9648,35	99,52	14,00	0,09			9,7	0,09
МВБЭ	4,85	0,05						
ДМЭ	1,00	0,01		0,001	1,48	7,67		
Вода			1,6000	0,01				
ТМК	14,64	0,15						
Димеры	1,74	0,02						
Итого	9694,82	100	16047,45	100	19,36	100	11212,4	100

Таким образом, метанола в смеси после ректификационной колонны № 212 остаётся 2,08 %, изобутилена 2,43 %, что достаточно много, так как это исходные продукты реакции, а также дорогостоящее сырьё.

2.2 Расчёт составов реакционной массы в равновесном состоянии при различных температурах и мольном соотношении исходных реагентов

Расчет производили с использованием БИФ, содержащей 30 %, мас. изобутилена. Полный состав фракции приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Состав БИФ

Компоненты	Поток 3 БИФ+ББФ - Возврат %, мас.
Углеводороды C ₃	0,39
Изобутан	8,3
Н-бутан	18,6
Изобутилен	30,00
Н-бутилены	42,51
Бугадиен- 1,3	0,2
Итого	100

Для расчётов берём количество данной фракции 1000 г и рассчитываем количество метанола необходимого для его мольного отношения в интервале от 0,94 до 1,04 моля на 1 моль изобутилена.

Равновесный состав рассчитываем по константе равновесия, представленной в формуле 6.

$$K_c = \left(\frac{\bar{C}_{C_5H_{12}O}}{\bar{C}_{CH_3OH} \cdot \bar{C}_{C_4P_8}} \right), \quad (6)$$

где K_c - концентрационная константа равновесия;

$\bar{C}_{C_5H_{12}O}$ – концентрация МТБЭ в равновесном состоянии, моль/л;

\bar{C}_{CH_3OH} – концентрация метанола в равновесном состоянии, моль/л;

$\bar{C}_{C_4H_8}$ – концентрация изобутилена в равновесном состоянии,

моль/л.

Концентрацию рассчитываем по формуле 7.

$$\bar{C} = \frac{\bar{n}_i}{V}, \quad (7)$$

где \bar{C} – равновесная концентрация, моль/л;

\bar{n}_i – количество вещества, моль;

V – объём смеси, л.

Константа равновесия зависит от температуры по уравнению изобары Вант-Гоффа, представленной в интегральной форме в формуле 8.

$$K_c = K_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}}, \quad (8)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель;

ΔH – энтальпия, Дж;

R – универсальная газовая постоянная, Дж / (моль·К);

T – температура, К.

Проведём следующие математические преобразования данной зависимости, получим 9 и 10 формулы.

$$K_c = e^{(A + \frac{B}{273+t})}, \quad (9)$$

где A – коэффициент;

B – коэффициент;

t – температура, °С.

$$\ln K_c = A + \frac{B}{273+t}, \quad (10)$$

где $\ln K_c$ – логарифм константы равновесия;

A – коэффициент;

B – коэффициент.

«По этому уравнению в научной статье выведены коэффициенты А и В, равные -8,8289 и 4471,4 соответственно» [28].

Произведём расчёт состава реакционной смеси при мольном соотношении метанол: изобутилен 1:1 и температурах 30 °С, 40°С и 50 °С.

Найдём количество изобутилена в данной смеси, моль, по формуле 11.

$$n = \frac{m}{M}, \quad (11)$$

где n – количество вещества, моль;

m – масса вещества, г;

M – молярная масса вещества, г/моль.

Произведём расчёт:

$$n_{C_4H_8} = \frac{300}{56,106} = 5,347 \text{ моль}$$

Следовательно, метанола возьмём так же 5,347 моль.

Найдём массу CH_3OH , моль, по формуле 12.

$$m = M \cdot n, \quad (12)$$

где n – количество вещества, моль;

m – масса вещества, г;

M – молярная масса вещества, г/моль.

Рассчитаем:

$$m_{CH_3OH} = 32,04 \cdot 5,347 = 171,318 \text{ г}$$

При других мольных соотношениях массу метанола рассчитываем также.

Найдём объём смеси при 30°C, л, по правилу аддитивности, то есть объём смеси равен сумме объёмов всех компонентов этой смеси, по формуле 13 [22].

$$V_{\text{смеси}} = V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + V_{\text{н-бутан}} + V_{\text{C}_4\text{H}_8} + V_{\text{цис-}\beta\text{-бутилен}} + V_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (13)$$

Объём отдельных компонентов рассчитаем по формуле 14.

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad (14)$$

где V – объём смеси, мл;

m – масса компонента, г;

ρ – плотность компонента при 30 °С, г/мл.

Произведём расчёт:

$$V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{86,9}{0,545} = 159,45 \text{ мл} = 0,159 \text{ л}$$

$$V_{\text{н-бутан}} = \frac{186}{0,567} = 328,04 \text{ мл} = 0,328 \text{ л}$$

$$V_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{300}{0,597} = 502,51 \text{ мл} = 0,503 \text{ л}$$

$$V_{\text{цис-}\beta\text{-бутилен}} = \frac{427,1}{0,611} = 699,01 \text{ мл} = 0,699 \text{ л}$$

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{171,318}{0,782} = 219,08 \text{ мл} = 0,219 \text{ л}$$

Найдём $V_{\text{смеси}}$ при 30 °С по формуле 13.

$$V_{\text{смеси}} = 0,159 + 0,328 + 0,503 + 0,699 + 0,219 = 1,908 \text{ л}$$

На основании выражения 6 и 7, составим уравнение 15. За x примем количество молей МТБЭ.

$$K_{C_5H_{12}O} = \frac{\frac{x}{1,908}}{\frac{5,347-x}{1,908} \cdot \frac{5,347-x}{1,908}} = \frac{1,908 \cdot x}{(5,347-x)^2} \quad (15)$$

По выражению 6, найдём K_c при 30°C, 40°C и 50 °C.

Произведём расчёт:

$$K_c = e^{(-8,8289 + \frac{4471,4}{30+273})} = 375,476$$

$$K_c = e^{(-8,8289 + \frac{4471,4}{40+273})} = 234,429$$

$$K_c = e^{(-8,8289 + \frac{4471,4}{50+273})} = 150,633$$

Найдём количество МТБЭ, моль, приравняв уравнение 15 к соответствующей K_c .

$$\frac{1,908 \cdot x}{(5,347 - x)^2} = 375,476$$

$$x_1 = 5,18345$$

$$x_2 = 5,51563$$

Для дальнейших расчётов подходит корень x_1 .

Определим количество моль C_4H_8 и CH_3OH не прореагировавших в реакции:

$$n = 5,347 - 5,18345 = 0,16355 \text{ моль}$$

Найдём массу C_4H_8 и CH_3OH по формуле 16.

$$m = M \cdot n, \quad (16)$$

где n – количество вещества, моль;

m – масса вещества, г;

M – молярная масса вещества, г/моль

$$m_{C_4H_8} = 56,106 \cdot 0,16355 = 9,176 \text{ г}$$

$$m_{CH_3OH} = 32,04 \cdot 0,16355 = 5,240 \text{ г}$$

Найдём массу CH_3OH прореагировавшего в реакции:

$$m_{CH_3OH} = 171,318 - 5,240 = 166,078 \text{ г}$$

Найдём массу C_4H_8 прореагировавшего в реакции:

$$m_{C_4H_8} = 300 - 9,176 = 290,824 \text{ г}$$

Рассчитаем степень превращения C_4H_8 и CH_3OH по формуле 17.

$$X_A = \frac{N_{A,0} - N_A}{N_{A,0}} \cdot 100, \quad (17)$$

где X_A – степень превращения реагента, %;

$N_{A,0}$ – количество исходного реагента в начале реакции, г;

N_A – количество исходного реагента в конце реакции, г.

Произведём расчёт:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{171,318 - 5,240}{171,318} \cdot 100 = 96,941 \%$$

$$X_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{300 - 9,176}{300} \cdot 100 = 96,941 \%$$

Посчитаем массу C₄ - фракции после реакции:

$$m_{\text{C}_4\text{-фракции}} = 1000 - 290,824 = 709,176 \text{ г}$$

Рассчитаем %, мас. изобутилена, содержащийся в ней:

$$\frac{9,176}{709,176} \cdot 100 \% = 1,294 \%, \text{ мас.}$$

Посчитаем массу C₄ - фракции с метанолом:

$$m_{\text{C}_4\text{-фракции}+\text{CH}_3\text{OH}} = 709,176 + 5,240 = 714,416 \text{ г}$$

Рассчитаем %, мас. метанола, содержащегося в ней:

$$\frac{5,240}{714,416} \cdot 100 \% = 0,733 \%, \text{ мас.}$$

Найдём объём компонентов смеси при 40°C, л, по формуле 14.

$$V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{86,9}{0,532} = 163,35 \text{ мл} = 0,163 \text{ л}$$

$$V_{\text{н-бутан}} = \frac{186}{0,555} = 335,14 \text{ мл} = 0,335 \text{ л}$$

$$V_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{300}{0,584} = 513,69 \text{ мл} = 0,514 \text{ л}$$

$$V_{\text{цис-}\beta\text{-бутилен}} = \frac{427,1}{0,600} = 711,83 \text{ мл} = 0,712 \text{ л}$$

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{171,318}{0,744} = 230,27 \text{ мл} = 0,230 \text{ л}$$

Посчитаем $V_{\text{смеси}}$ при 40 °С:

$$V_{\text{смеси}} = 0,163 + 0,335 + 0,514 + 0,712 + 0,230 = 1,954 \text{ л}$$

По формуле 1, составим уравнение 18.

$$K_{\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}} = \frac{\frac{x}{1,954}}{\frac{5,347-x}{1,954} \cdot \frac{5,347-x}{1,954}} = \frac{1,954 \cdot x}{(5,347-x)^2} \quad (18)$$

Найдём количество МТБЭ, моль, приравняв уравнение 13 к соответствующей K_c .

$$\frac{1,954 \cdot x}{(5,347 - x)^2} = 234,429$$

$$x_1 = 5,14144$$

$$x_2 = 5,5607$$

Для дальнейших расчётов подходит корень x_1 .

Определим количество моль C_4H_8 и CH_3OH не прореагировавших в реакции:

$$n = 5,347 - 5,14144 = 0,20556 \text{ моль}$$

Найдём массу C_4H_8 и CH_3OH по формуле 16:

$$m_{C_4H_8} = 56,106 \cdot 0,20556 = 11,533 \text{ г}$$

$$m_{CH_3OH} = 32,04 \cdot 0,20556 = 6,586 \text{ г}$$

Найдём массу CH_3OH прореагировавшего в реакции:

$$m_{CH_3OH} = 171,318 - 6,586 = 164,732 \text{ г}$$

Найдём массу C_4H_8 прореагировавшего в реакции:

$$m_{C_4H_8} = 300 - 11,533 = 288,467 \text{ г}$$

Рассчитаем степень превращения C_4H_8 и CH_3OH по формуле 17.

$$X_{CH_3OH} = \frac{171,318 - 6,586}{171,318} \cdot 100 = 96,156 \%$$

$$X_{C_4H_8} = \frac{300 - 11,533}{300} \cdot 100 = 96,156 \%$$

Посчитаем массу C_4 - фракции после реакции:

$$m_{C_4\text{-фракции}} = 1000 - 288,467 = 711,533 \text{ г}$$

Рассчитаем %, мас. изобутилена, содержащийся в ней:

$$\frac{11,533}{711,533} \cdot 100 \% = 1,621 \%, \text{ мас.}$$

Посчитаем массу C_4 - фракции с метанолом:

$$m_{C_4\text{- фракции} + CH_3OH} = 711,533 + 6,568 = 718,101 \text{ г}$$

Рассчитаем %, мас. метанола, содержащегося в ней:

$$\frac{6,568}{718,101} \cdot 100 \% = 0,915 \% \text{, мас.}$$

Найдём объём компонентов смеси при 50°C , л, по формуле 9.

$$V_{C_4H_{10}} = \frac{86,9}{0,518} = 167,761 \text{ мл} = 0,168 \text{ л}$$

$$V_{\text{н-бутан}} = \frac{186}{0,543} = 342,541 \text{ мл} = 0,343 \text{ л}$$

$$V_{C_4H_8} = \frac{300}{0,570} = 526,316 \text{ мл} = 0,526 \text{ л}$$

$$V_{\text{цис-}\beta\text{-бутилен}} = \frac{427,1}{0,588} = 726,361 \text{ мл} = 0,726 \text{ л}$$

$$V_{CH_3OH} = \frac{171,318}{0,765} = 223,946 \text{ мл} = 0,224 \text{ л}$$

Посчитаем $V_{\text{смеси}}$ при 50°C :

$$V_{\text{смеси}} = 0,168 + 0,343 + 0,526 + 0,726 + 0,224 = 1,987 \text{ л}$$

По формуле 6, составим уравнение 19.

$$K_{C_5H_{12}O} = \frac{\frac{x}{1,987}}{\frac{5,347-x}{1,987} \cdot \frac{5,347-x}{1,987}} = \frac{1,987 \cdot x}{(5,347-x)^2} \quad (19)$$

Найдём количество МТБЭ, моль, приравняв уравнение 19 к соответствующей K_c .

$$\frac{1,987 \cdot x}{(5,347 - x)^2} = 150,633$$

$$x_1 = 5,09223$$

$$x_2 = 5,61444$$

Для дальнейших расчётов подходит корень x_1 .

Определим количество моль C_4H_8 и CH_3OH не прореагировавших в реакции:

$$n = 5,347 - 5,09223 = 0,25477 \text{ моль}$$

Найдём массу C_4H_8 и CH_3OH по формуле 16.

$$m_{C_4H_8} = 56,106 \cdot 0,25477 = 14,294 \text{ г}$$

$$m_{CH_3OH} = 32,04 \cdot 0,25477 = 8,163 \text{ г}$$

Найдём массу CH_3OH прореагировавшего в реакции:

$$m_{CH_3OH} = 171,318 - 8,163 = 163,155 \text{ г}$$

Найдём массу C_4H_8 прореагировавшего в реакции:

$$m_{C_4H_8} = 300 - 14,294 = 285,706 \text{ г}$$

Рассчитаем степень превращения C_4H_8 и CH_3OH по формуле 17.

$$X_{CH_3OH} = \frac{171,318 - 8,163}{171,318} \cdot 100 = 95,235 \%$$

$$X_{C_4H_8} = \frac{300 - 14,294}{300} \cdot 100 = 95,235 \%$$

Посчитаем массу C_4 - фракции после реакции:

$$m_{C_4\text{-фракции}} = 1000 - 285,706 = 714,294 \text{ г}$$

Рассчитаем %, мас. изобутилена, содержащийся в ней:

$$\frac{14,294}{714,294} \cdot 100 \% = 2,001 \%, \text{ мас.}$$

Посчитаем массу C_4 - фракции с метанолом:

$$m_{C_4\text{-фракции}+CH_3OH} = 714,294 + 8,163 = 722,457 \text{ г}$$

Рассчитаем %, мас. метанола, содержащегося в ней:

$$\frac{8,163}{722,457} \cdot 100 \% = 1,130 \%, \text{ мас.}$$

Чтобы не загромождать работу расчётами результаты для других мольных соотношений сведём в таблицу 9.

Таблица 9 – Результаты расчётов

Мольное соотношение, C ₄ H ₈ и CH ₃ OH	Температура, °C	Содержание реагентов в отработанной C ₄ - фракции, мас. %		Степень превращения, %	
		CH ₃ OH	C ₄ H ₈	CH ₃ OH	C ₄ H ₈
0,94:1	30 °C	0,25	3,003	98,72	92,776
	40 °C	0,432	3,249	98,049	92,163
	50 °C	0,614	3,562	97,217	97,217
0,96:1	30 °C	0,366	2,319	98,4	94,462
	40 °C	0,548	2,635	97,59	93,685
	50 °C	0,751	2,988	96,682	92,812
0,98:1	30 °C	0,521	1,759	97,777	95,82
	40 °C	0,729	2,05	97	95
	50 °C	0,927	2,475	96	94,079
1:1	30 °C	0,733	1,294	96,941	96,941
	40 °C	0,915	1,621	96,156	96,156
	50 °C	1,130	2,001	95,235	95,235
1,02:1	30 °C	1,027	0,937	95,802	97,792
	40 °C	1,197	1,275	95	96,986
	50 °C	1,416	1,672	94,05	96,031
1,04:1	30 °C	1,356	0,703	94,563	98,547
	40 °C	1,523	1,011	93,861	97,617
	50 °C	1,709	1,338	92,648	96,9

На основе данных расчётов были построены зависимости содержания C₄H₈ и CH₃OH в отработанных углеводородах, а также степени их превращения от мольного соотношения с учётом температур. На рисунках 8 и 9 представлены графики данных зависимостей.

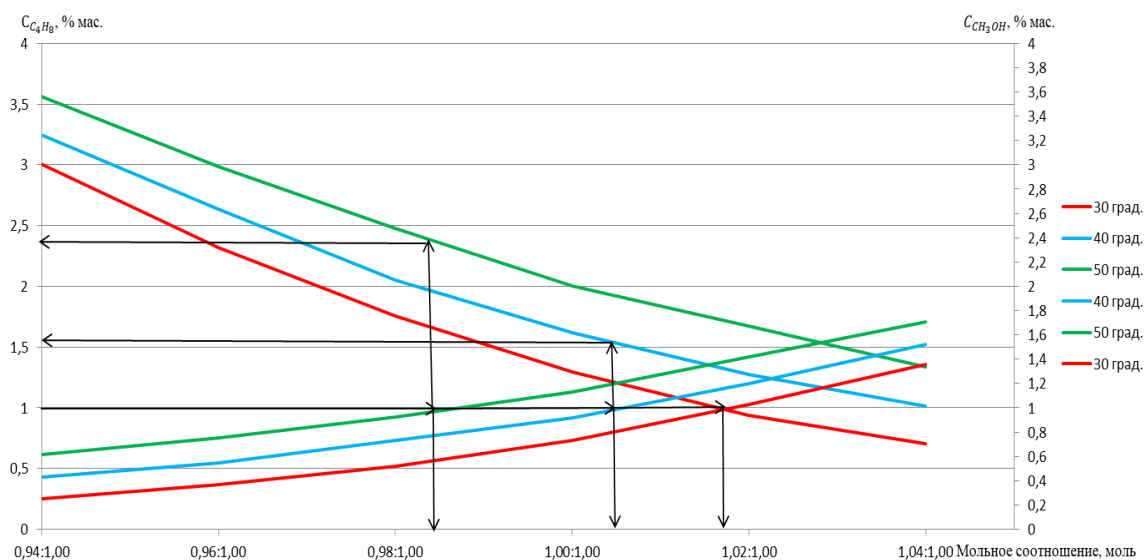


Рисунок 8 – Зависимость содержания C₄H₈ и CH₃OH в отработанных углеводородах при различном мольном соотношении

Так, можно сделать вывод, что расчёт позволяет добиться процентного содержания метанола около 1 и менее %, мас. в отработанных углеводородах, но для этого необходимо поддерживать температуру 50 °С и мольное соотношение 0,98:1,00, при этом содержание изобутилена составит 2,4 %, мас., или температуру 40 °С и мольное соотношение 1,00:1,00, при этом содержание изобутилена составит 1,6 %, мас., или же температуру 30 °С при мольном соотношении около 1,01:1,00, при этом содержание изобутилена в смеси составит 1 %, мас [31].

Также можно посмотреть содержание метанола и изобутилена при других температурах и определить мольное соотношение, которое нужно взять.

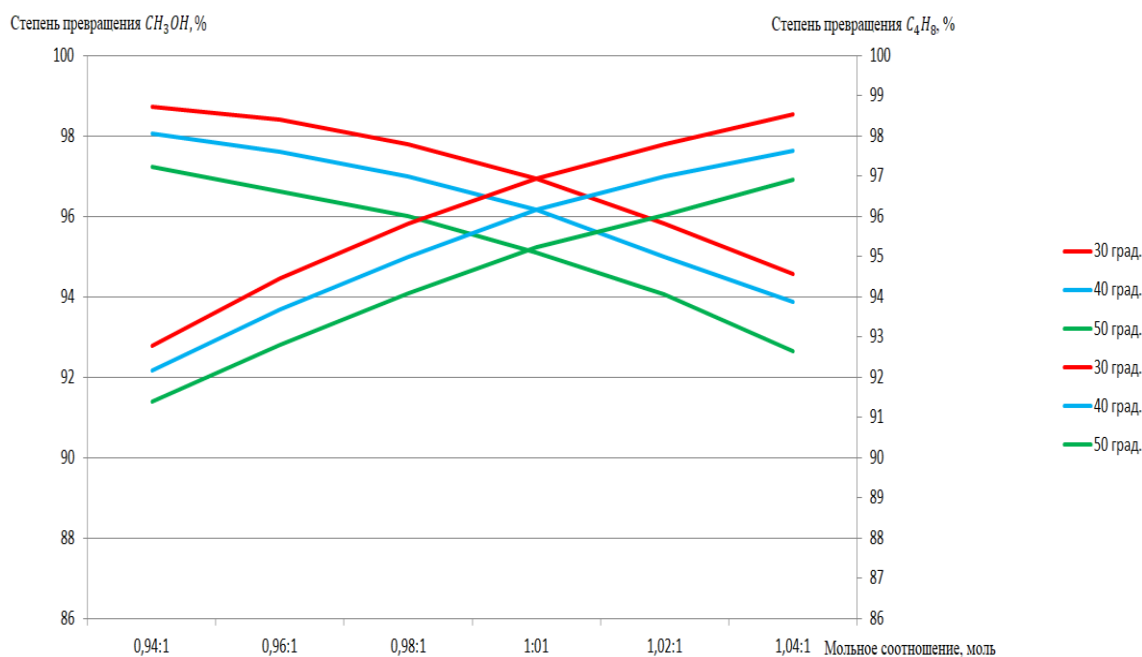


Рисунок 9 – Степени превращения C_4H_8 и CH_3OH при различном мольном соотношении

По графику видно, что степень превращения изобутилена с увеличением мольного соотношения растёт, а метанола уменьшается.

2.3 Усовершенствование технологической схемы

Для более полного превращения исходных реагентов была усовершенствована технологическая схема реакторного блока, представленная на рисунке 10 [21].

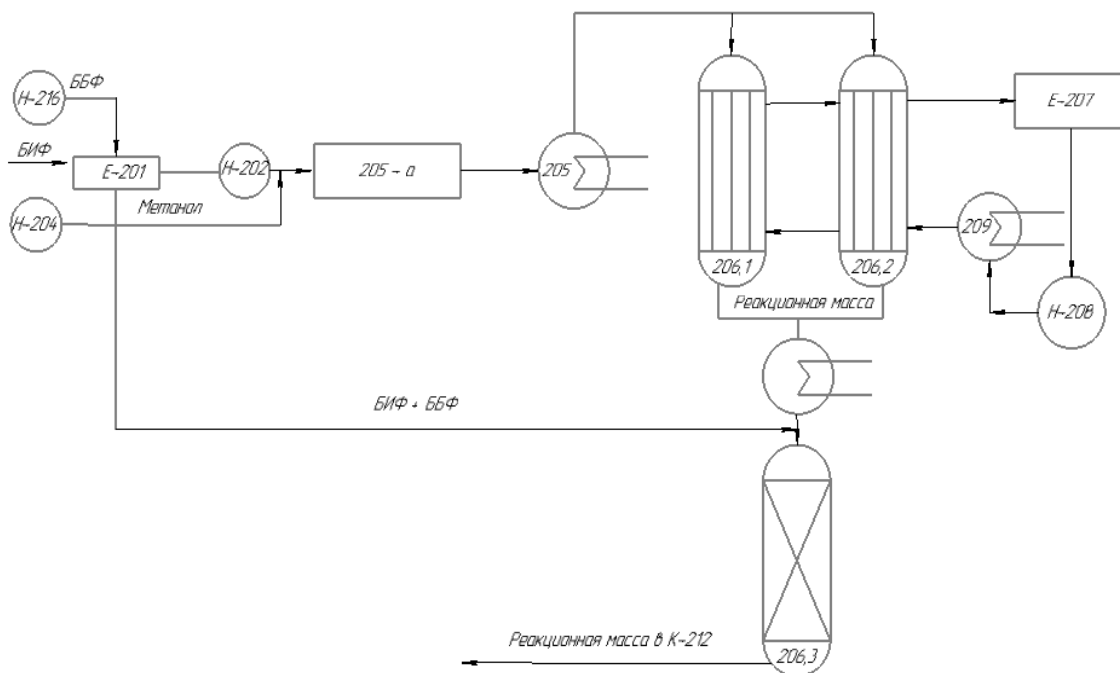


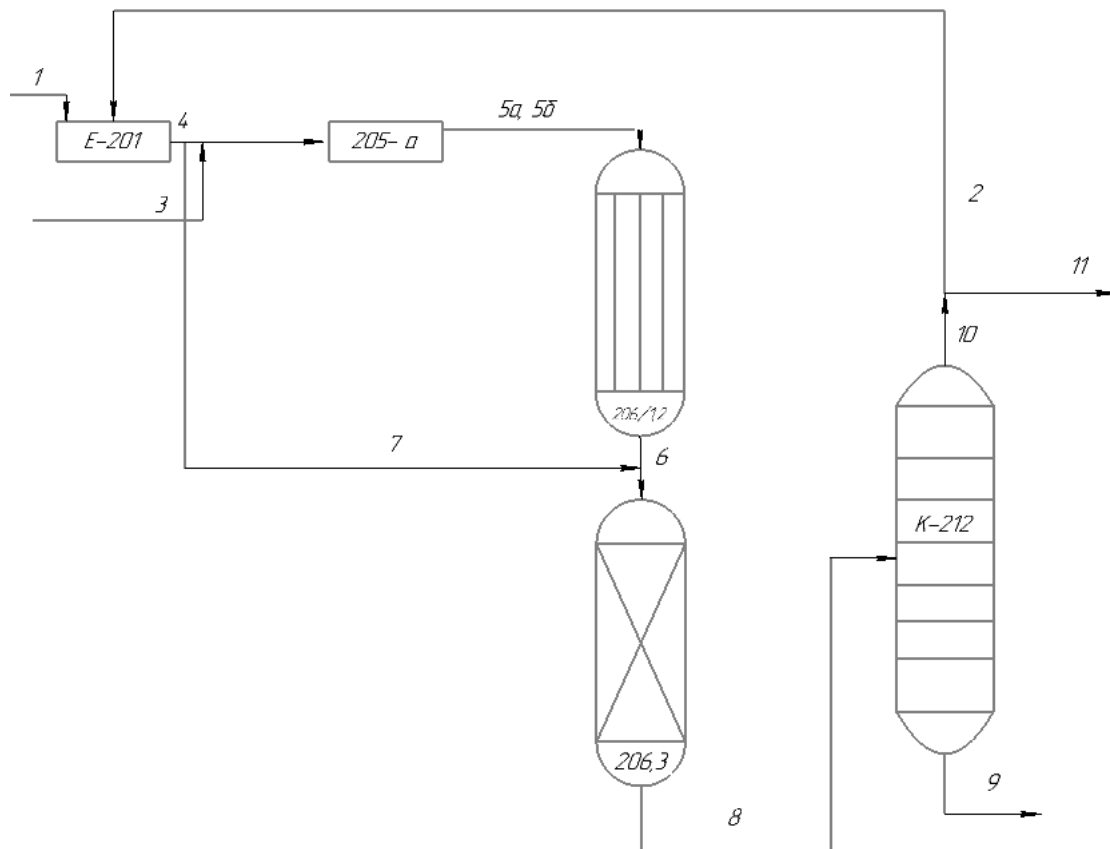
Рисунок 10 – Усовершенствованная схема реакторного блока

На схеме предлагается поставить ещё один полый реактор 206,3, заполненный катализатором, с целью увеличения времени пребывания шихты в реакционной зоне, тем самым удаётся достичь состояния близкого к равновесному.

Предварительно подавая реакционную массу для снятия тепла в теплообменник. Дополнительно подавая в реактор 206,3 БИФ и ББФ из E-201 для разбавления и доведения процентного содержания изобутилена в смеси, необходимого для более полного превращения оставшегося метанола после реакторов 206,1 и 206,2. После реактора 206,3 реакционную смесь подают в колонну № 212.

3 Расчёт материального баланса и экономической выгоды

Приведём схему материальных потоков установки Д-3/5, на рисунке 11.



1 – БИФ со склада; 2 – ББФ – возврат; 3 – метанол со склада; 4 – БИФ+ББФ; 5а, 5б – шихта + метанол; 6 – реакционная смесь в Р – 206,3; 7 – БИФ + ББФ из Е – 201; 8 – реакционная смесь на ректификационную колонну № 212; 9 – МТБЭ на склад; 11 – ББФ на ДВМ; 10 – ББФ верх колонны № 212

Рисунок 11 – Схема материальных потоков

Исходные данные для расчёта.

В реактора подают 23000 кг/ч исходной C_4 – фракции с содержанием изобутилена 30 % мас.

При выбранных нами условиях в дополнительном полном реакторе 206,3, заполненном катализатором, а именно температуре 40 °С и мольном соотношении $CH_3OH: C_4H_8$ 1,01:1,00 в отработанных углеводородах, на выходе из реакционной зоны получим 1 % CH_3OH и 1,6 % C_4H_8 .

Состав исходной БИФ приведён в таблице 10.

Таблица 10 – Состав исходной БИФ

Компоненты	Поток 1
	Бутан-бутиленовая фракция (БИФ) со склада
	%
Углеводороды C ₃	0,35
Изобутан	6,28
Н-бутан	14,06
Изобутилен	46,37
Н-бутилены	32,76
Бутадиен- 1,3	0,16
Вода	0,02
Итого	100

Рассчитаем количество подаваемого рецикла для получения БИФ с содержанием 30 % C₄H₈. Для этого составим уравнение 20.

$$\frac{\frac{G_{\text{БИФ}} \cdot C_{\text{C}_4\text{H}_8}}{100} + \frac{G_{\text{рецикл}} \cdot C'_{\text{C}_4\text{H}_8}}{100}}{G_{\text{БИФ}} + G_{\text{рецикл}}} \cdot 100 = 30, \quad (20)$$

где $G_{\text{БИФ}}$ – масса БИФ, кг/ч;

$C_{\text{C}_4\text{H}_8}$ – концентрация изобутилена в исходной БИФ, % мас.;

$G_{\text{рецикл}}$ – масса рецикла, кг/ч;

$C'_{\text{C}_4\text{H}_8}$ – концентрация изобутилена в рецикле, %.

Так как, $G_{\text{БИФ}} + G_{\text{рецикл}} = 23000$ кг/ч, следовательно, $G_{\text{БИФ}}$ найдём по выражению 21.

$$G_{\text{БИФ}} = 23000 - G_{\text{рецикл}}, \quad (21)$$

Преобразуем уравнение 20, получим выражение 22.

$$\frac{23000 - G_{\text{рецикл}} \cdot C_{\text{C}_4\text{H}_8} + G_{\text{рецикл}} \cdot C'_{\text{C}_4\text{H}_8}}{23000} = 30, \quad (22)$$

Произведём расчёт:

$$\frac{(23000 - G_{\text{рецикл}}) \cdot 46,37 + G_{\text{рецикл}} \cdot 1,6}{23000} = 30$$

$$G_{\text{рецикл}} = 8410 \text{ кг/ч}$$

По выражению 21 найдём массу БИФ.

$$G_{\text{БИФ}} = 23000 - 8410 = 14590 \text{ кг/ч}$$

Найдём массу изобутилена, по формуле 23.

$$G_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{G_{\text{БИФ}} \cdot C_{\text{C}_4\text{H}_8}}{100}, \quad (23)$$

где $G_{\text{БИФ}}$ – масса БИФ, кг/ч;

$C_{\text{C}_4\text{H}_8}$ – концентрация изобутилена, % мас.

Рассчитаем:

$$G_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{14590 \cdot 46,37}{100} = 6765,38 \text{ кг/ч}$$

Найдём массу инертных веществ, не участвующих в реакции по формуле 23.

$$G_{\text{инертнов}} = 14590 - 6765,38 = 7824,62 \text{ кг/ч}$$

Найдём общую массу потока 9.

$$G_{\text{поток 11}} = \frac{7824,62}{97,4} \cdot 100 = 8033,49 \text{ кг/ч}$$

В нём изобутилена:

$$G_{C_4H_8} = \frac{8033,49 \cdot 1,6}{100} = 128,53 \text{ кг/ч}$$

Метанола:

$$G_{CH_3OH} = \frac{8033,49 \cdot 1}{100} = 80,33 \text{ кг/ч}$$

Так найдём содержание всех компонентов в смеси в кг/ч и % мас.,
поток 11.

Дальнейшие расчёты проводим исходя из полученных данных и
схемы материальных потоков установки Д-3/5.

Для того чтобы не загромождать работу расчётами сведём их в таблицу
11.

Таблица 11 – Материальный баланс усовершенствованной схемы

Компоненты	Поток 1 Бутан-бутиленовая фракция (БИФ) со склада		Поток 2 ББФ-возврат		Поток 3 Метанол со склада		Поток 4 БИФ+ББФ - Возврат		Поток 5а Шихта БИФ+ возврат + метанол (в реактор 206,1)		Поток 8 Реакционная смесь на ректификацию в колонну № 212	
	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%
Углеводороды C ₃	51,07	0,35	45,41	0,54			96,48	0,42	93,7	0,36	96,59	0,36
Изобутан	916,25	6,28	1201,79	14,29			2078,9	9,04	2054,75	7,84	2118,3	7,88
Н-бутан	2051,35	14,06	2237,06	26,60			4288,41	18,65	4160,8	15,88	4289,49	15,95
Изобутилен	6765,38	46,37	134,56	1,6			6919,94	30,00	6670,7	29,99	256,1	0,95
Н-бутилены	4779,68	32,76	4678,48	55,63			9485,73	41,24	9173,9	30,46	9457,63	35,16
Бугадиен- 1,3	23,34	0,16	20,184	0,24			43,52	0,19	42,39	0,16	43,7	0,16
Метанол			84,1	1,00	3895,6	99,97	84,1	0,37	3978,1	15,18	209,56	0,78
МТБЭ			7,57	0,09					6,69	0,03	10381,79	37,52
МВБЭ												
Вода	2,92	0,02			1,17	0,03	2,92	0,01	3,4	0,01	1,00	0,01
ДМЭ												
ТМК											10,2	0,04
Димеры												
Итого	14590	100	8410	100	3896,77	100	23000	100	26206,77	100	26896,77	100

Продолжение таблицы 11

Компоненты	Поток 9 МТБЭ на склад		Поток 6 Реакционная смесь после Р 206/1,2		Поток 56 Шихта+ БИФ - возврат (в реактор 206,2)		Поток 7 БИФ + ББФ в Р – 206,3		Поток 10 ББФ верх колонны № 212	
	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/час	%	кг/ч	%
Углеводороды C ₃			96,59	0,36	2,89	0,42	93,7	0,35	96,48	0,58
Изобутан			2118,3	7,88	63,55	9,21	2054,75	7,8	2078,9	12,66
Н-бутан			4289,49	15,95	128,69	18,65	4160,8	15,88	4288,41	21,11
Изобутилен			460,61	1,71	206,31	29,99	254,3	0,97	270,6	1,65
Н-бутилены	6,0	0,05	9457,63	35,16	283,73	41,12	9137,9	35	9479,73	57,72
Бугадиен- 1,3			43,7	0,16	1,31	0,19	42,39	0,16	43,52	0,26
Метанол			315,26	1,17	2,56	0,37	312,7	1,2	164,2	0,99
МТБЭ	10381,79	99,84	10090,79 7	37,52	0,207	0,03	10090,59	38,5		
МВБЭ										
ДМЭ										
Вода			3,469	0,01	0,069	0,01	3,4	0,01	1	0,006
ТМК	10,2	0,11								
Димеры										
Итого	10397,99	100	16047,45	100	690	100	26206,77	100	16423,51	100

Продолжение таблицы 11

Компоненты	Поток 11 ББФ на ДВМ	
	кг/час	%
Углеводороды C ₃	51,07	0,63
Изобутан	916,25	11,41
Н-бутан	2051,35	25,54
Изобутилен	128,53	1,6
Н-бутилены	4779,68	59,50
Бутадиен- 1,3	23,34	0,29
Метанол	80,33	1,00
МТБЭ		
МВБЭ		
ДМЭ		
Вода	2,92	0,03
ТМК		
Димеры		
Итого	8033,49	100

Таким образом, можно сделать вывод, что содержание метанола в C_4 – фракции сокращается, при этом степень его превращения увеличивается, соответственно потери уменьшаются с 2,08 до 1 % мас., что в 2 раза меньше.

Также это количество метанола идёт на дополнительный синтез МТБЭ, увеличивая его выход с 9662,35 до 10381,79 кг/ч, что в 1,2 раза больше исходного варианта.

Изобутилен так же уменьшился с 2,43 до 1,6 % мас., что в 1,5 раза меньше.

Сокращение метанола и изобутилена в смеси достигается за счёт увеличения времени пребывания шихты в реакторах, так как было предложено поставить ещё один реактор 206,3.

В том числе поддержание состояния близкого к равновесному, а также за счёт мольного поддержания метанола в избытке, что не даёт идти побочным реакциям и позволяет повысить степень превращения изобутилена.

Так же можно провести расчёт при других температурах и содержаниях метанола и изобутилена в отработанных углеводородах, но для этого необходимо соблюдать другие мольные соотношения, которые можно найти по графику на рисунке 8.

Заключение

В данной работе было отмечено и выбрано несколько направлений по модернизации технологии синтеза МТБЭ из БИФ. Основные результаты и подходы к решению цели работы:

– изучена технология синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) в ООО «Тольяттикаучука» без водной отмывки отработанной C₄ фракции. Отмечено большое содержание в отработанных углеводородах непрореагировавших исходных реагентов – метанола и изобутилена, что повышает материальные затраты, снижает выработку МТБЭ и отрицательно влияет на процесс дальнейшей переработки н-бутиленов;

– проведен анализ научно-технической и патентной литературы на данную тему, в частности найдены зависимости концентрационных констант равновесия от температуры и влияние на них мольного соотношения метанол: изобутилен, что позволяет рассчитать состав реакционной смеси в равновесной состоянии и равновесные степени превращения реагентов;

– проведены расчеты составов реакционной массы в равновесном состоянии при температурах 30, 40 и 50°C и мольном соотношении метанол: изобутилен в интервале 0,94÷1,04:1,0, что позволило определить оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие содержание в отработанных углеводородах 1,0% масс. метанола и 1,6% масс. изобутилена;

– предложено и обосновано усовершенствование технологической схемы, путём установки дополнительного полого реактора 206/3, заполненного катализатором, с целью более полного протекания реакции исходных реагентов в целевой продукт;

– выполнен расчет материального баланса установки получения МТБЭ без водной отмывки. Показано, что уменьшены потери метанола на более 800 тонн в год, повышена выработка целевого продукта на более 4000 тонн в год.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Адельсон С.В., Вишняков Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1985. 608 с.
2. Андреев Т.Ю., Коротков В.Г., д-р техн. наук, профессор. Исследование процесса получения присадок на основе синтеза изобутан-изобутиленовой фракции и метанола. 2013.
3. Бахарев М.С. Технические процессы и оборудование для переработки углеводородов: справочник, 2013. 238 с.
4. Бойко Ю.А., Баклашов К.В. Производство экологически чистой высокооктановой добавки к бензину. Химия и технология топлив и масел, 2002, № 3, 25с.
5. Буянов Е.А, Телешова Л.Д. Процесс синтеза МТБЭ - Учебнометодическое пособие, ООО «Тольяттикаучук». 2018.
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 1972. С. 352 – 327.
7. ГОСТ 2222-95 Метанол технический- введ. 10.10.1995г.- М.: ИПК. Издательство стандартов, 2001.
8. Голубева И.А., Толстых Л.И. Основы технологии нефтехимического синтеза и производство присадок. Учебное пособие, М. ГАНГ им. И.М Губкина, 1996. 116 с.
9. Гулиянц С.Т. Инновационные технологии в нефтехимии и решение экологических проблем, 2013. С. 139 - 143.
10. Данилов А.М. Присадки и добавки. - М.: Химия, 1996. 232 с.
11. Катализатор Тулсион Т-62 МР WET. [Электронный ресурс] URL: <http://thermaxglobal.ru/produktsiya/ionoobmennyye-smoly-tulsion/tipy-inoobmennyh-smol/smoly-katalizatory/> (дата обращения: 20.04.2023).
12. МТБЭ: Свойства, получение, применение. [Электронный ресурс] URL: https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=4958 (дата обращения: 22.04.2023).

13. ОАО НИИ «Ярсинтез» Технология получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) Ярославль, 14с.
14. Подгорбунская Т.А. Технология переработки углеводородных газов: практикум, 2021. С. 63-65.
15. Постоянный технологический регламент производства метил-трет-бутилового эфира из бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ), 2021. С. 6-8, 14-25.
16. Потехин В. М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата, 2022. 319 с.
17. Патент № 4952514/04 Капустин П.П, Прокудина Т.М, Ворожейкин А.П, Кожин Н.И, Ухов Н.И. Способ получения метил-трет-бутилового эфира. 27.02.1995.
18. Патент № 94001094/04 Капустин П.П, Кузьмин В.З, Сучков Ю.П, Макаров М.Г. Способ получения метил-трет-бутилового эфира. 10.07.1996.
19. Патент № 94001095/04 Капустин П.П, Ворожейников А.П, Рязанов Ю.И, Гаврилов Г.С, Ухов Н.И. Способ получения метил-трет-бутилового эфира. 10.07.1996.
20. Рудин М.Г., Смирнов Г.Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. 1984.
21. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. - М. Недра-Бизнесцентр, 2000, Изд. 3е, перераб. и доп., 677 с.
22. Справочник химика, том 1. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 1966 г.
23. Султанова Р.Б., Рахматуллин Р.Р., Бабаев В.М., Николаев В.Ф. Технология основного органического и нефтехимического синтеза: ч. 3, 2017. 114 с.
24. Тарасенко Ю.Р., Бурляева Е.В. Функциональное моделирование производства метил-трет-бутилового эфира, 2013.
25. ТУ 20.16.59-061-48158319-2020.

26. TY 38.103704-90.
27. Andan M., Aljarallah A. K., Lee and Mohammed K., Siddiqui A.B. Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether Synthesis Catalyzed by Sulphuric Acid, 1988.
28. Jordi Badia, Carles Fité, Roger Bringue, Eliana Ramírez, Fidel Cunill. Thermodynamic Analysis of the Experimental Equilibria for the Liquid-Phase Etherification of Isobutene with C 1 to C 4 Linear Primary Alcohols, 2016.
29. Gicquel A., Torck B. Kinetics of Liquid Phase Synthesis of Methyl tert-Butyl Ether from tert-Butyl Alcohol and Methanol Catalyzed by Ion Exchange Resin, 1993.
30. F. Cunill, M. Iborra. Molecular mechanisms of MTBE synthesis on a sulphonic acid ion exchange resin, 2014.
31. F. Cunill, J.F. Izquierdo, M. Iborra, C. Fité, D. Parra. Scope and limitations of mechanistic inferences from kinetic studies on acidic macroporous resins The MTBE liquid-phase synthesis case, 2017.