

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 Совершенствование процесса производства метил-трет-бутилового эфира

Обучающийся

Н.Д. Маркелова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к. х. н, доцент Ю.Н. Орлов

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

Тольятти 2023

Аннотация

Выпускную квалификационную работу выполнила: Н.Д. Маркелова.

Тема бакалаврской работы: «Совершенствование процесса производства метил-трет-бутилового эфира».

Научный руководитель: доцент кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение» Ю.Н. Орлов.

Цель работы: увеличение конверсии изобутилена в процессе синтеза МТБЭ.

Выпускная квалификационная работа изложена на 51 листе, включает 5 таблиц, 9 рисунков и список из 25 используемых источников. Работа состоит из введения, трёх разделов, заключения и списка используемых источников.

В первом разделе проведен литературный обзор по отечественным и зарубежным способам получения метил-трет-бутилового эфира, и обосновано решение запуска реакторов последовательно для повышения конверсии изобутилена.

Во втором разделе описана технологическая схема усовершенствованного производства и составлен материальный и тепловой баланс реакторов.

В третьем разделе произведен конструктивный расчет системы реакторов и теплообменника.

В заключении приведены основные выводы о проделанной работе.

Abstract

The final qualifying work was performed by: N.D. Markelova.

The topic of the bachelor's thesis: "Improvement of the production process of methyl tert-butyl ether".

Scientific supervisor: Associate Professor of the Department "Chemical Technology and Resource Conservation" Y.N. Orlov.

The purpose of the work: an increase in the conversion of isobutylene during the synthesis of MTBE.

The final qualifying work is presented on 51 sheets, includes 5 tables, 9 figures and a list of 25 sources used. The work consists of an introduction, three sections, a conclusion and a list of sources used.

In the first section, a literature review was conducted on domestic and foreign methods for obtaining methyl tert-butyl ether, and the decision to launch reactors sequentially to increase the conversion of isobutylene was justified.

The second section describes the technological scheme of the improved production and draws up the material and thermal balance of the reactors.

In the third section, a constructive calculation of the reactor system and the heat exchanger is made.

In conclusion, the main conclusions about the work done are presented.

Содержание

Введение.....	5
1. Литературный обзор	7
1.1 Патентный поиск и литературный обзор по способам получения метил-трет-бутилового эфира	7
1.1.1 Процесс получения МТБЭ ОАО НИИ «Ярсинтез»	7
1.1.2 Процесс получения МТБЭ по технологии IFP	9
1.1.3 Процесс получения МТБЭ «Chemische Werke Huels»	10
1.2 Выбор и обоснование решения по совершенствованию процесса производства метил-трет-бутилового эфира	12
2. Технологическая часть	14
2.1 Описание технологической схемы производства метил-трет-бутилового эфира	14
2.2 Составление материального баланса процесса производства метил-трет-бутилового эфира.....	19
2.3 Составление теплового баланса процесса производства метил-трет-бутилового эфира.....	28
3 Расчётная часть.....	34
3.1 Расчёт системы реакторов	34
3.2 Расчёт теплообменных аппаратов.....	37
Заключение	45
Список используемых источников.....	48

Введение

Цель бакалаврской работы: увеличение конверсии изобутилена в процессе синтеза МТБЭ.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- изучить существующую технологию получения метил-трет-бутилового эфира на предприятии ООО «Гольяттикаучук»;
- проанализировать отечественную и зарубежную литературу, выделить плюсы и минусы предложенных технологий и выбрать технологии, подходящие для поставленной цели;
- рассчитать материальный и тепловой баланс получения МТБЭ после совершенствования процесса;
- произвести конструкционный расчет системы реакторов и теплообменного аппарата.

Актуальность работы:

«Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) широко используется в качестве присадки к бензину, которая используется в качестве антидетонационного агента и для повышения октанового числа в топливе для бензиновых двигателей.

Более низкая стоимость и эффективность МТБЭ делают его вторым по величине типом присадок к бензину в мире» [22].

«Антидетонационная присадка на основе МТБЭ не ядовита, отличается более высокой теплотой сгорания, хорошо смешивается с бензином в любых соотношениях, не агрессивна к конструкционным материалам. При добавке 10% МТБЭ октановое число бензинов повышается на 2,1 – 5,8 единиц (по исследовательскому методу), при добавке 20% – на 4,6 – 12,6 единиц. Кроме того, при введении МТБЭ в бензин в количестве 11% минимальная температура холодного пуска двигателя снижается на 10 – 12 °С. Максимально допустимое содержание МТБЭ (ТУ 38.103704–90) или его смеси «Фетерол» (ТУ 301-03-130-93) в отечественных бензинах составляет 15%.

Топливная смесь бензина с МТБЭ имеет одно из главных преимуществ – на 10% снижается токсичность отработавших газов (в основном за счет уменьшения содержания окиси углерода и углеводородов)» [4].

«МТБЭ является эффективным средством для повышения октанового числа и увеличения объема неэтилированного бензина» [12].

Ещё одним достоинством МТБЭ является их сходие с бензином топливные характеристики, а наличие кислорода ещё и увеличивает экономичность двигателя и способствует уменьшению продуктов неполного сгорания в выхлопах.

В последние десятилетия химическая промышленность вынуждена увеличивать объемы производства МТБЭ, потому что его потребление в России уже достигает одного миллиона тонн в год и постоянно увеличивается. Заводы открывают новые площадки, увеличивают производственные мощности и стараются усовершенствовать уже имеющиеся установки.

1. Литературный обзор

1.1 Патентный поиск и литературный обзор по способам получения метил-трет-бутилового эфира

1.1.1 Процесс получения МТБЭ ОАО НИИ «Ярсинтез»

Принципиальная технологическая схема процесса получения эфиров на основе процесса, разработанного компанией ОАО НИИ «Ярсинтез» представлена на рисунке 1.

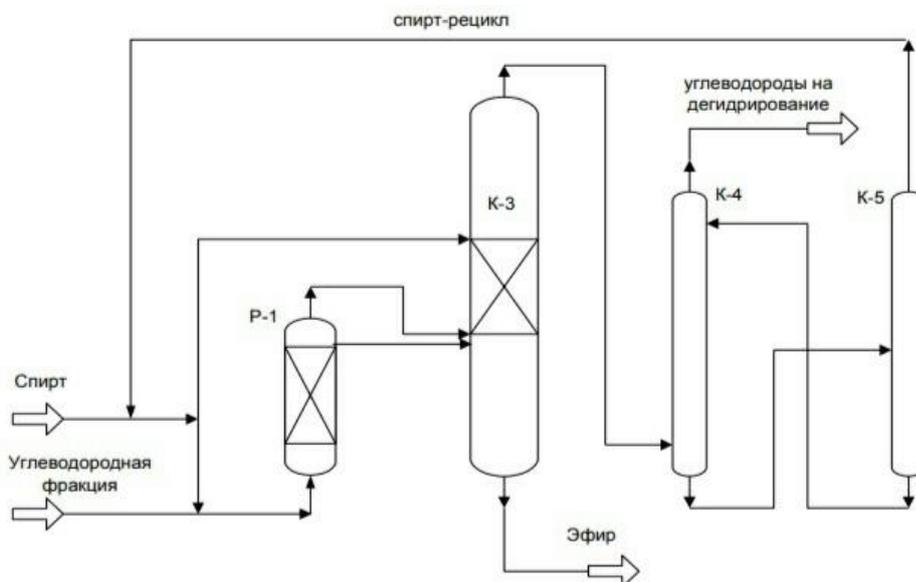


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема получения высокооктановых эфиров

Данная технология предусматривает два узла. В одном из них осуществляется синтез и выделение эфира, в другом происходит очистка непрореагировавших углеводородов от метанола и возврат спирта обратно в процесс.

Шихта (перемешанные спирт и углеводородная фракция) поступает в реактор, куда был изначально загружен катализатор. Реактор изображен на рисунке 1, тип – испарительно адиабатический. Там осуществляется частичное испарение реакционной массы и как следствие – снятие тепла.

После реактора в двух фазах (пар и жидкость) смесь подается в реакционно-ректификационную колонну К-3 под слой катализатора, а метанол подается сверху. Сверху аппарата происходит удаление эфиров и спиртов от оставшейся части углеводородной фракции. Немного ниже на катализаторе КУ-2ФПП или КИФ-Т синтезируются эфиры, потом их выводят из реактора. И в самой нижней зоне – происходит процесс отделения C_4 и метанола от МТБЭ.

В верхнюю часть колонны уходит ББФ. В последствии, чтобы очистить её от метанола – фракция поступает в колонну К-4. Снизу К-3 отводится готовый продукт.

Содержание чистого МТБЭ в продукте достигает 99%.

В колонну К-4 поступает вода, и отводится отмытая углеводородная фракция. Из колонны К-4 в колонну К-5 подается спирт и промывная вода. Там происходит регенерация метанола. Нагрев аппарата производится с помощью подачи водяного пара. После регенерации верхом из аппарата уходит спирт-рецикл, который потом перемешивается с чистым метанолом. Фузельная вода с низа К-5 направляется в верх колонны К-4.

Технологии «Ярсинтез» реализованы на многих химических предприятиях городов России, таких как Москва, Омск, Уфа и другие (источник [3]).

Прогрессивность данной технологии заключается в отказе производителя от сложных и дорогих систем загрузки катализатора, обусловленных его мелкозернистостью.

«Формованные катализаторы, разработанные ОАО НИИ "Ярсинтез", исключают эту проблему и загружаются "навалом", а при выгрузке отработанный катализатор из реактора высыпается по рукаву или лотку в тару. Предлагаемая технология ОАО НИИ "Ярсинтез" основана на свойствах формованных катализаторов, которые производятся только в России» [13].

1.1.2 Процесс получения МТБЭ по технологии IFR

«Потоки углеводородной фракции (I) и метанола свежего и возвратного (II, III) смешиваются и поступают последовательно в систему реакторов (1, 2). Затем шихта поступает в колонну выделения МТБЭ (3). Снизу колонны (3) выводится поток МТБЭ (VI). Несконденсировавшаяся углеводородная фракция поступает в аппарат (4) для извлечения метанола промывкой водой(V). Отработанная фракция (IV) выводится с установки, а смесь метанола с водой поступает в колонну регенерации метанола (5). В колонне происходит разделение: возвратный метанол (III) направляется на смешение, а отделенная вода(V) поступает на промывку колонны (5)» [2].

Технологическая схема получения МТБЭ по технологии IFR представлена на рисунке 2.

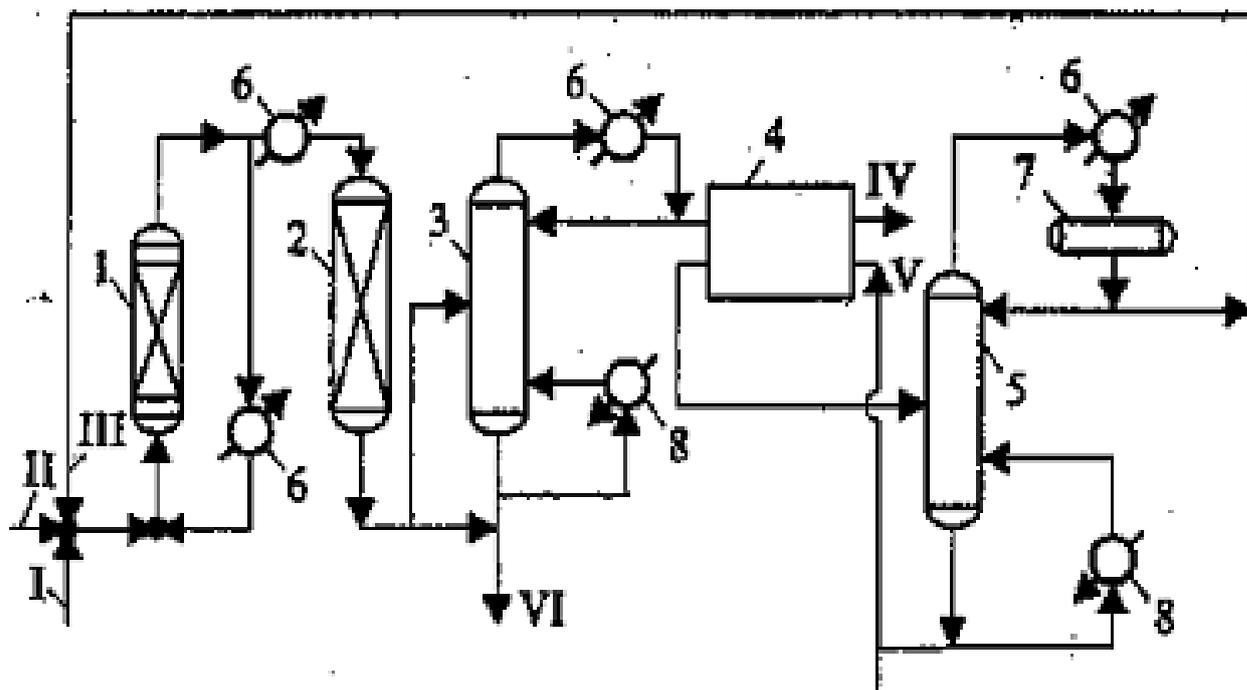


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема процесса получения МТБЭ по технологии IFR

Особенность технологии заключается в использовании двух последовательных реакторов. Сначала реакция проводится в основном

реакторе, до определенной конверсии, а завершают в дополнительном реакторе, расположенном непосредственно за основным.

«При использовании в качестве сырья фракции C₄ каталитического крекинга конверсия изобутилена в основном реакторе составляет 92-94%. Суммарная же конверсия в двух реакторах достигает 99,5-99,8%. Использование метанола в количестве, близком к стехиометрическому, обеспечило возможность применения для его извлечения энергетически менее емкого процесса - адсорбции» [15].

1.1.3 Процесс получения МТБЭ «Chemische Werke Huels»

«Предусматривает синтез МТБЭ в присутствии кислотных ионообменных смол в жидкой фазе при температуре ниже 100°C. Отличительной особенностью его, по мнению разработчиков, является практически неограниченная гибкость в отношении сырья, конверсии и качества получаемых продуктов. В оптимальных условиях процесса все компоненты фракции C₄, кроме изобутена, инертны. По данным фирмы, побочными продуктами являются диизобутен (в виде следов) и трет-бутиловый спирт» [16].

Процесс получения МТБЭ по технологии «Chemische Werke Huels» представлен на рисунке 3:

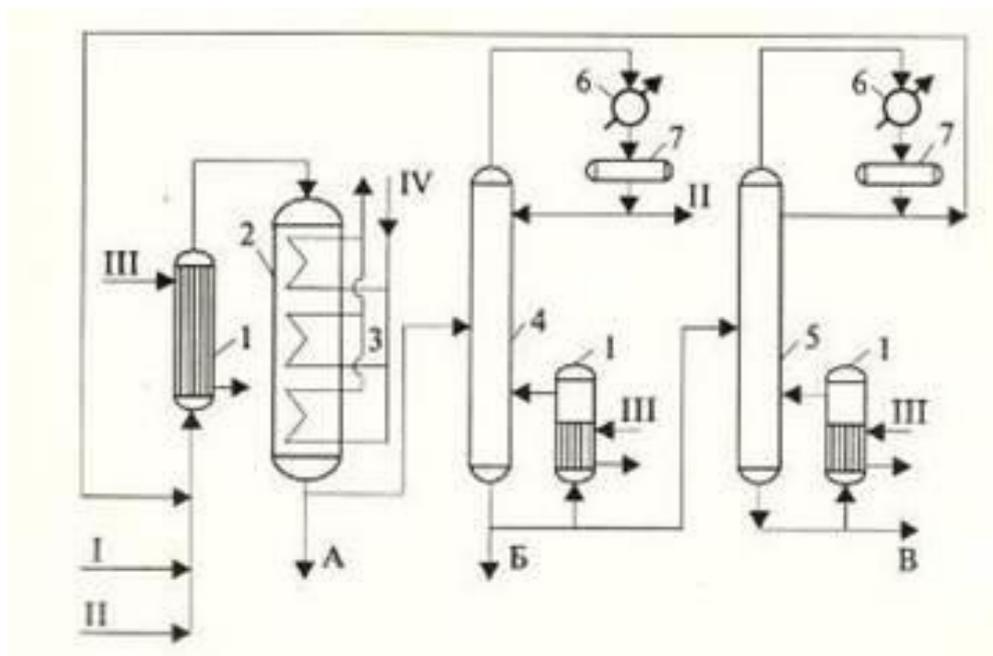


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема процесса получения МТБЭ «Chemische Werke Huels»

На рисунке 3 первым потоком обозначена углеводородная фракция, вторым потоком – метанол. Потоки смешиваются и подаются в трубчатый подогреватель (1), а оттуда поступают в реактор (2).

«Реакционная зона состоит из нескольких секций, различающихся по температуре. Первая секция включает трубчатый реактор со стационарным слоем катализатора, который реагенты проходят сверху вниз. В этой секции реагирует основная часть изобутена. Система водяного охлаждения (3), отводящая тепло реакции, обеспечивает по всей длине реактора равномерный температурный режим. Реакция завершается в реакторе типа шахтной печи при более низкой температуре» [16].

В последующем реакционная смесь перерабатывается. Существует три разных варианта переработки: без применения дистилляционной колонны, с применением одной или двух дистилляционных колонн. Получение товарного продукта осуществляется за счет отгонки непрореагировавших углеводородов C_4 .

«Поскольку избыточный метанол остается в кубовом остатке вместе с МТБЭ, чистота эфира и конверсия изобутена, зависящая от соотношения

метанол: изобутен, взаимосвязаны. Соответственно, последующая дистилляция (протекающая в аппарате 4) направлена на отделение непрореагировавшей углеводородной фракции (II)» [16].

«Там конденсируется МТБЭ после реакции с низкой конверсией изобутена (Б) внизу колонны. Нижняя часть аппарата подогревается водяным паром (III). Пары фракции уходят верхом (II), охлаждаются холодильником 6 и через емкость 7 направляются на смешение.

Также одним из преимуществ процесса является возможность получения для химических целей специального сорта метил-трет-бутилового эфира. Для этого существует специальный режим – вывод продукта не содержащего метанола со второй дистилляционной колонны» [16].

Таким образом, возможность использования избытка метанола повышает конверсию изобутена, которая несущественно зависит от содержания последнего в сырье.

1.2 Выбор и обоснование решения по совершенствованию процесса производства метил-трет-бутилового эфира

В таблице 1 проводим сравнение трех способов получения МТБЭ из литературного обзора (пункт 1.1). ОАО НИИ «Ярсинтез», Chemische Werke Huels и способ IFP.

Одни из главных критериев оценки технологий — это температура, давление, использующийся катализатор, молярное соотношение метанола к изобутилену и конверсия изобутилена.

Таблица 1 – Параметры процесса получения МТБЭ по разным технологиям

Наименование	НИИ «Ярсинтез»	Chemische Werke Huels	IFP
Температура, °С	67-75	50	40-90
Давление, атм	4-12	10	3-20

Продолжение таблицы 1

Наименование	НИИ «Ярсинтез»	Chemische Werke Huels	IFP
Катализатор	КУ-2ФПП, КИФ-Т	Макропористая сульфированная смола	Катионообменная смола
Молярное отношение метанола к изобутилену	(1,1-1,7):1	3,5:1	1,2:1
Конверсия изобутилена, %	98	99,8	99,5-99,8
Селективность изобутилена в МТБЭ	97	70,4	98,4

На основании проведенного литературного поиска и сравнения параметров предложенных процессов из таблицы 1 наиболее эффективным является процесс, предложенный IFP. Так как в данной технологии используют два реактора с последовательным соединением. В основном МТБЭ (из метанола и изобутилена) синтезируется в реакторе №206,1. Процесс имеет конверсию изобутилена 92%. Чтобы добиться большей конверсии – реакцию смесь после первого реактора – вводят во второй, где так же происходит синтез. Суммарная конверсия изобутилена будет достигать 99,8%.

Хотя потребление МТБЭ в России находится на своем пике – из-за проблем с токсичными выбросами использование этого вещества запрещено во многих развитых странах

«Многочисленные исследования (проведенные в США) показали, что МТБЭ является причиной более 20 заболеваний, в том числе астмы, кратковременной потери памяти, головной боли, раздражения кожи и т. п. В связи с этим в США в конце 90-х гг. XX в. началась мощная кампания за запрет использования МТБЭ в составе автомобильных бензинов» [14].

На имеющейся установке в качестве сырья применяется токсичный компонент – метанол. А использование технологии IFP подразумевает собой сокращение количества используемого токсичного компонента на производстве – метанола и увеличение количества изобутилена.

2. Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы производства метил-трет-бутилового эфира

Измененная технологическая схема получения МТБЭ представлена на рисунке 4.

Бутилен-изобутиленовая фракция (БИФ) принимается на установку (рисунок 4) из отделения Д-1 в ёмкость № 201. В этой ёмкости предусмотрен отстой воды. Зона сбора воды обогревается горячей технологической водой, подаваемой в рубашку зоны сбора. Вывод водного слоя осуществляется периодически в отпарную ёмкость № 224, обогреваемую наружным змеевиком. Оттуда газовая фаза направляется на факел по линии ручного стравливания.

«Приготовление углеводородной шихты осуществляется в смесителе № 205а. Подача БИФ в смеситель осуществляется насосом № 202 из ёмкости № 201. Подача метанола в смеситель № 205а осуществляется насосом № 204 из резервуаров № 203 отделения И-15 ТСЦ.

Коррекция расхода метанола осуществляется автоматически в зависимости от изменения весового (или мольного) соотношения концентрации метанола и изобутилена в углеводородной шихте, которое контролируется хроматографом, установленным на потоке углеводородной шихты, направляемой в реакторы № 206, через теплообменник № 205.

Предусмотрена подача метанола от насоса № 204 в реакторы № 206 для осушки катализатора от воды и вывод промывного метанола из них в колонны № 128 установки ИП-3 производства СКИ.

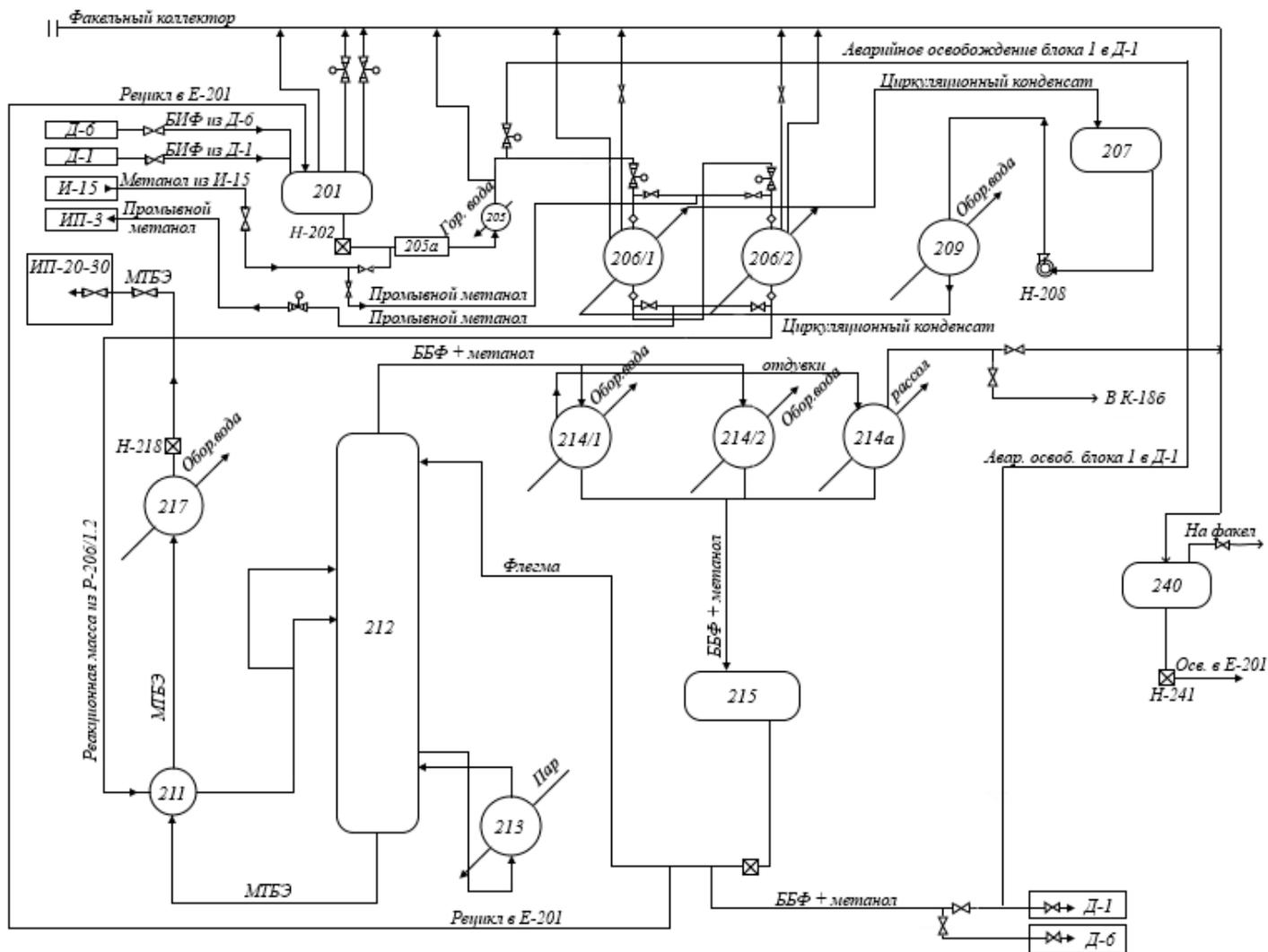


Рисунок 4 – Технологическая схема установки синтеза МТБЭ

Остатки метанола из труб реакторов № 206 выдавливаются азотом в колонны № 128 установки ИП-3 производства СКИ с последующей продувкой трубопровода.

Смесь фракции С4 и метанола (шихта) после смесителя № 205 а подогревается в теплообменнике № 205 до 21 °С горячей водой, циркулирующей в межтрубном пространстве теплообменника» [10].

Синтез МТБЭ осуществляется в двух последовательно работающих трубчатых реакторах № 206.

Подогретая шихта после теплообменника № 205 поступает в реактор № 206-1 сверху вниз (основной режим), а после поступает в реактор № 206-2.

Так как на установке возможен унос катализатора из реакционной зоны – на входе и выходе из реакторов 206 предусмотрена установка фильтров Ф-206а и Ф-206б.

Реакция проходит с выделением тепла, поэтому для поддержания в аппарате температурного режима в 60 °С, в межтрубное пространство поступает паровой конденсат с температурой 40 градусов.

В результате реакции синтеза МТБЭ происходит большое выделение тепла, но на выходе из реакторов температурный режим следует поддерживать на уровне 45 °С. Для охлаждения была предусмотрена подача циркуляционного конденсата в оба реактора. Схема потока циркуляционного конденсата:

Ёмкость № 207 → насос № 208 → холодильник № 209 → реакторы № 206 → ёмкость № 207.

«Для возможности подогрева парового конденсата в контуре охлаждения реакторов, в пусковые периоды, технологической схемой предусмотрена подача в трубное пространство холодильника № 209 горячей воды.

Освобождение реактора № 206-2 осуществляется в колонну № 212. Предусмотрена возможность подачи азота в реакторы № 206 для продувки или выдавливания остатков жидких углеводородов.

На линии подачи реакционной массы в колонну № 212 из реакторов № 206 установлены обратные клапаны для устранения возможного перетока из смежного блока ректификации.

Реакционная смесь из реактора № 206-2 через рекуператор № 211, где нагревается теплом кубовой жидкости колонны № 212, поступает на 12ю и 15ю тарелки колонны № 212.

Обогрев колонны № 212 осуществляется кипятильником № 213, в межтрубное пространство которого подается пар с давлением 13 кгс/см² из коллектора пара» [10].

Температура в кубе колонны № 212 выдерживается в пределах 120-140 °С. Паровой конденсат из межтрубного пространства кипятильника № 213 через конденсатосборник № 213а направляется в коллектор сбора конденсата, далее в емкости станции перекачки конденсата (СПК) установки Д-4.

Часть парового конденсата направляется на периодическую подпитку емкости № 207 в контур охлаждения реакторов при необходимости.

«Пары с верха колонны № 212 (азеотропная смесь фракции С4 и метанола) поступают в параллельно работающие дефлегматоры № 214, охлаждаемые оборотной водой, циркулирующей в трубном пространстве» [10].

Несконденсированные пары поступают в аппарат № 214а (конденсатор), охлаждаемый рассолом. Отдувки из конденсатора № 214а поступают в сепаратор № 240.

Образующаяся бутан-бутиленовая фракция (ББФ) из конденсаторов № 214 и № 214а поступает в емкость № 215, откуда насосом № 216 подается в колонну № 212 в виде флегмы, а избыток по уровню емкости направляется в резервуары № 5 отделения Д-1 ТСЦ. Флегмовое число колонны № 212 выдерживается в пределах 06-08.

Схемой предусмотрена возможность подачи ББФ на установку Д-6 для получения ДВМ и в ёмкость № 201 на разбавление концентрированной БИФ (возврат).

Также схемой предусмотрен рецикл в емкость 201 ББФ-возврата, уходящего верхом из колонны № 212.

«Кубовый продукт колонны № 212 – товарный МТБЭ подается насосами № 218, минуя их (за счет перепада давления в кубе колонны № 212) в резервуары № 29 отделения ИП-20-30 ТСЦ через трубное пространство рекуператора № 211, где частично охлаждается за счет нагрева питания колонны № 212 и в холодильнике № 217 оборотной водой.

Загрузка катализатора производится вручную в трубное пространство реакторов № 206, залитых водой, для полного заполнения всего объема трубок катализатором по высоте без воздушных включений.

Для повышения каталитической активности сульфокатионита, перед пуском реакторов синтеза МТБЭ, проводится обезвреживание катализатора метанолом.

Инертные газы из системы стравливаются в сепаратор № 240» [10].

При использовании свежего влажного катализатора допускается загрузка (или дозагрузка) его в трубки без предварительного заполнения их водой. В этом случае подготовка катализатора к работе должна включать в себя только осушку метанолом. При загрузке повторно используемого осушенного, просеянного катализатора заполнение реакторов водой не обязательно.

Установлены ППК, сброс с которых осуществляется в сепаратор № 240. Кроме сбросов от ППК, через сепаратор № 240 на факел производится ручное стравливание паров углеводородов из емкостей № 101, № 224, реакторов № 206; насосов № 202, № 216, № 218, № 241.

Жидкие углеводороды из сепаратора № 240 насосом № 241 откачиваются в емкость № 201.

2.2 Составление материального баланса процесса производства метил-трет-бутилового эфира

Расчет материального баланса проводим на основании закона сохранения масс. «Закон сохранения массы веществ можно сформулировать следующим образом: общая масса веществ, взятых для реакции, равна суммарной массе всех веществ, образовавшихся в результате реакции» [19].

«Этот закон хорошо согласуется с атомной теорией, которая утверждает, что атомы никогда не создаются и не разрушаются. В ходе химической реакции атомы и молекулы просто перестраиваются» [23].

В реакторе происходит несколько реакций в которых принимает участие изобутилен. Основная реакция синтеза МТБЭ из метанола и изобутилена представлена на рисунке 5.

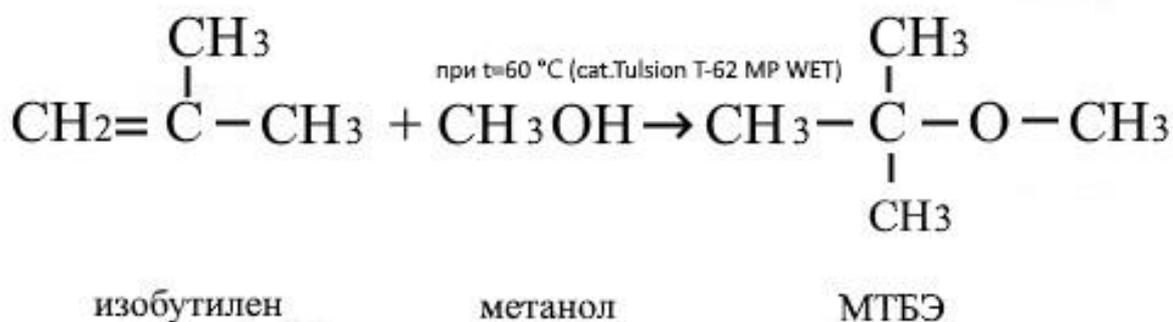


Рисунок 5 – Реакция синтеза МТБЭ из изобутилена и метанола

«Помимо основной реакции, возможно протекание побочных реакций образования димеров изоолефина, простых эфиров спирта и других» [26].

Помимо основной реакции на производстве протекают также и побочные реакции димеризации изобутилена (при нехватке метанола) и образования триметилкарбинола (ТМК), которые представлены на рисунке 6 [24].

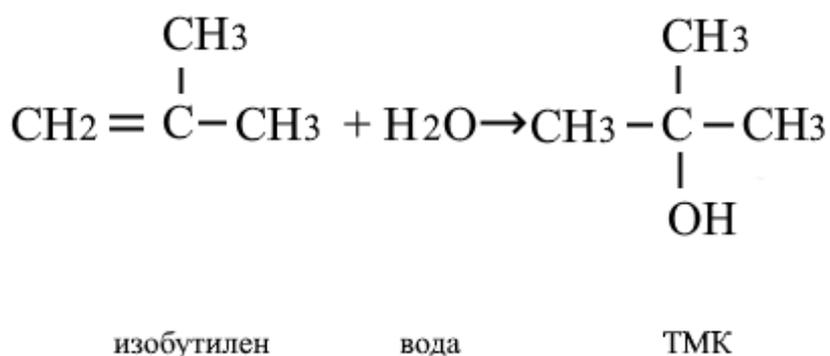
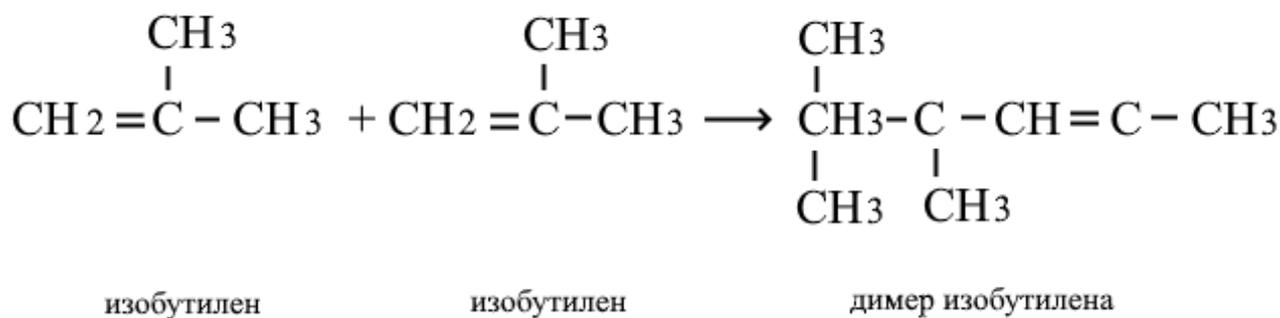


Рисунок 6 – Протекающие в реакторе побочные реакции

Мощность установки по МТБЭ принимаем 110 тысяч тонн в год.

Исходя из заданной мощности установки рассчитываем суточную производительность по формуле (1):

$$G_{\text{сут}} = \frac{П \cdot 1000}{\tau_{\text{раб}} \cdot 24} \quad (1)$$

где $G_{\text{сут}}$ – часовая производительность по МТБЭ, кг/ч;

$П$ – производительность установки по МТБЭ, т/год;

$\tau_{\text{раб}}$ – время работы установки за вычетом капитального ремонта, ч.

Результаты расчета по формуле (1):

$$G_{\text{сут}} = \frac{110000 \cdot 1000}{(365 - 15) \cdot 24} = 13\,095,24 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем количество образующегося МТБЭ по формуле (2):

$$g_{\text{МТБЭ}} = \frac{G_{\text{сут}}}{M_{\text{МТБЭ}}} \quad (2)$$

Результаты расчета по формуле (2):

$$g_{\text{МТБЭ}} = \frac{13095,24}{88} = 148,81 \text{ кмоль/час}$$

Необходимое количество изобутилена, основываясь на уравнении реакции, будем рассчитывать по формулам (3) и (4):

$$g_{\text{изобутилен 1}} = g_{\text{МТБЭ}} \quad (3)$$

$$G_{\text{изобутилен 1}} = g_{\text{изобутилен 1}} \cdot M_{\text{изобутилен}} \quad (4)$$

Расчет количества изобутилена, необходимого по уравнению реакции:

Результаты расчета по формулам (3), (4):

$$g_{\text{изобутилен 1}} = 148,81 \text{ кмоль/час}$$

$$G_{\text{изобутилен 1}} = 148,81 \cdot 56 = 8333,33 \text{ кг/ч}$$

Конверсия изобутилена составит 99,5% на основании выбранного технологического процесса IFR.

Найдем общее количество изобутилена в составе фракции по формуле (5) и (6):

$$G_{\text{изобутилен общ.}} = \frac{G_{\text{изобутилен 1}}}{0,995} \quad (5)$$

$$g_{\text{изобутилен общ.}} = \frac{G_{\text{изобутилен общ.}}}{M_{\text{изобутилен}}} \quad (6)$$

Результаты расчета по формулам (5) и (6):

$$G_{\text{изобутилен общ.}} = \frac{8333,33}{0,995} = 8375,21 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{изобутилен общ.}} = \frac{8375,21}{56} = 149,56 \text{ кмоль/ч}$$

Количество непрореагировавшего изобутилена составляет 0,26%.
Рассчитываем его по (7) и (8) формуле:

$$G_{\text{изобутилен ост.}} = G_{\text{изобутилен общ.}} \cdot 0,0026 \quad (7)$$

$$g_{\text{изобутилен ост.}} = \frac{G_{\text{изобутилен ост.}}}{M_{\text{изобутилен}}} \quad (8)$$

Результаты расчета по формулам (7) и (8):

$$G_{\text{изобутилен ост.}} = 8375,21 \cdot 0,0026 = 21,78 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{изобутилен ост.}} = \frac{21,78}{56} = 0,39 \text{ кмоль/ч}$$

Изобутилен приходит в составе шихты. Она содержит в себе: углеводородов C_3 0,33%, изобутана 8,64%, н-бутана 16,09%, н-бутиленов 33,64%, бутадиенов-1,3 0,1%, воды 0,02%, МТБЭ 0,02%.

Рассчитаем количество веществ, вносимых в реактор по формуле (9):

$$G_{\text{в-ва}} = G_{\text{изобутилен общ.}} \cdot \frac{\% \text{ — ное содержание вещества}}{\% \text{ — ное содержание изобутилена}} \quad (9)$$

Результаты расчета по формуле (9):

$$G_{\text{МТБЭ возврат}} = 8375,21 \cdot \frac{0,0002}{0,2546} = 6,58 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{МТБЭ общ.}} = G_{\text{МТБЭ возврат}} + G_{\text{сут}} = 6,58 + 13\,095,24 = 13101,82 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{углеводородов СЗ}} = 8375,21 \cdot \frac{0,0033}{0,2546} = 108,56 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{изобутана}} = 8375,21 \cdot \frac{0,0864}{0,2546} = 2842,18 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{н-бутана}} = 8375,21 \cdot \frac{0,1609}{0,2546} = 5292,90 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{бутадиен-1,3}} = 8375,21 \cdot \frac{0,001}{0,2546} = 46,05 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{вода}} = 8750,22 \cdot \frac{0,0002}{0,2672} = 6,58 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{н-бутилены}} = 8375,21 \cdot \frac{0,3364}{0,2546} = 11066,07 \text{ кг/ч}$$

Н-бутилены вступают в реакцию с метанолом, образуя побочный продукт реакции – МВБЭ (метил-втор-бутиловый эфир). Количество н-бутиленов, вступивших в побочную реакцию – 0,042%.

Рассчитаем количество н-бутиленов, вступивших в побочную реакцию по формуле (10) и (11):

$$G_{\text{изобут.побоч.}} = G_{\text{н-бутилены}} \cdot 0,00042 \quad (10)$$

$$g_{\text{изобут.побоч.}} = \frac{G_{\text{изобут.побоч.}}}{56} \quad (11)$$

Результаты расчета по формулам (10) и (11):

$$G_{\text{изобут.побоч.}} = 11066,07 \cdot 0,00042 = 4,65 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{изобут.побоч.}} = \frac{4,65}{56} = 0,08 \text{ кмоль/ч}$$

Из уравнения реакции:

$$g_{\text{изобут.побоч.}} = g_{\text{МВБЭ}} = 0,08 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{МВБЭ}} = 0,08 \cdot 88 = 7,30 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{метанол}} = 0,08 \cdot 32 = 2,66 \text{ кг/ч}$$

Так как из изобутилена, в том числе, образуются побочные продукты – ТМК (триметилкарбинол) и димеры изобутилена (рисунок б), их необходимо рассчитать, исходя из содержания в продукте производства – 0,07 и 0,007% соответственно по формуле (9):

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{0,07 \cdot 13101,82}{40,26} = 22,78 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{димеров}} = \frac{0,007 \cdot 13101,82}{40,26} = 2,34 \text{ кг/ч}$$

Мольное соотношение метанол-изобутилен – 1,006.

Рассчитаем количество чистого безводного метанола, вносимого в реактор по формуле (12):

$$g_{\text{метанол чист.}} = g_{\text{изобутилен общ.}} \cdot 1,006 \quad (12)$$

Результаты расчета по формуле (12):

$$g_{\text{метанол чист.}} = 149,56 \cdot 1,006 = 150,45 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{метанол чист.}} = 150,45 \cdot 32 = 4814,55 \text{ кг/ч}$$

Метанол содержит 0,03% воды. Рассчитаем содержание воды в метаноле по формуле (13):

$$G_{\text{вода из метанола}} = \frac{G_{\text{метанол}} \cdot 0,03}{99,97} \quad (13)$$

Результаты расчета по формуле (13):

$$G_{\text{вода из метанола}} = \frac{4814,55 \cdot 0,03}{99,97} = 1,44 \text{ кг/ч}$$

Отсюда общее количество воды, вносимое в реактор, рассчитываем по формуле (14):

$$G_{\text{вода общ.}} = G_{\text{вода}} + G_{\text{вода из метанола}} \quad (14)$$

Результаты расчета по формуле (14):

$$G_{\text{вода общ.}} = 6,58 + 1,44 = 8,02 \text{ кг/ч}$$

Количество метанола на образование МТБЭ, рассчитанное по формуле (15):

$$g_{\text{метанол}} = g_{\text{изобутилен 1}} \quad (15)$$

Результаты расчета по формуле (15):

$$\begin{aligned} g_{\text{метанол на МТБЭ}} &= 148,81 \text{ кмоль/ч} \\ G_{\text{метанол на МТБЭ}} &= 148,81 \cdot 32 = 4761,91 \text{ кг/ч} \end{aligned}$$

Количество непрореагировавшего метанола (0,99%) рассчитываем по формуле (16):

$$G_{\text{метанол непрореагировавший}} = G_{\text{метанол чист.}} \cdot 0,0099 \quad (16)$$

Результаты расчета по формуле (16):

$$G_{\text{метанол непрореагировавший}} = 4814,55 \cdot 0,0099 = 47,66 \text{ кг/ч}$$

Количество метанола на побочные реакции рассчитываем по формуле (17):

$$G_{\text{метанол побоч.}} = G_{\text{метанол чист.}} - G_{\text{метанол непрореагировавший}} - G_{\text{метанол на МТБЭ}} \quad (17)$$

Результаты расчета по формуле (17):

$$G_{\text{метанол побоч.}} = 4814,55 - 47,66 - 4761,91 = 4,98 \text{ кг/ч}$$

Так как на получение МВБЭ из метанола ушло 2,66 кг/ч, то на образование ДМЭ пойдет количество по формуле (15):

$$G_{\text{метанола на ДМЭ}} = 4,98 - 2,66 = 2,32 \text{ кг/ч}$$
$$g_{\text{метанола на ДМЭ}} = \frac{2,32}{32} = 0,07 \text{ кмоль/ч}$$

По уравнению реакции получения ДМЭ (рисунок 7):



метанол диметиловый эфир вода

Рисунок 7 – Реакция получения ДМЭ и воды из метанола

Рассчитаем количество образовавшегося ДМЭ по формуле (11):

$$g_{\text{ДМЭ}} = \frac{0,07}{2} = 0,035 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{ДМЭ}} = 0,035 \cdot 46 = 1,67 \text{ кг/ч}$$

И количество образовавшейся в результате разложения метанола воды по формуле (11):

$$g_{\text{воды получ.}} = g_{\text{ДМЭ}} = 0,035 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{воды получ.}} = 0,035 \cdot 18 = 0,63 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс реакторов синтеза МТБЭ приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Материальный баланс реакторов

Компонент	Шихта Биф+возврат+метанол		Реакционная смесь	
	кг/ч	%	кг/ч	%
Углеводороды C ₃	108,555	0,333	108,555	0,333
Изобутан	2842,176	8,729	2842,176	8,729
Н-бутан	5292,895	16,256	5292,895	16,256
Изобутилен	8375,209	25,722	21,776	0,067
Н-бутилены	11066,066	33,987	11061,418	33,973

Продолжение таблицы 2

	Шихта		Реакционная смесь	
	БИФ+возврат+метанол			
Бутадиен-1,3	46,054	0,141	46,054	0,141
Метанол	4814,549	14,787	47,664	0,146
МТБЭ	6,579	0,020	13101,817	40,239
МВБЭ	0	0,000	7,304	0,022
Вода	8,024	0,025	3,278	0,010
ДМЭ	0	0,000	1,671	0,005
ТМК	0	0,000	22,780	0,070
Димеры	0	0,000	2,340	0,007
Итого	32560	100	32560	100

Материальный баланс синтеза МТБЭ является следствием закона сохранения масс вещества, что означает, что масса веществ, поступивших на синтез, равна массе полученных веществ, что видно из таблицы 2.

2.3 Составление теплового баланса процесса производства метил-трет-бутилового эфира

«Суть теплового баланса реактора заключается в определении количества несбалансированного тепла, образующегося в ходе процесса и в расчете количества водяного конденсата, необходимого для снятия избытка тепла процесса синтеза МТБЭ. Количество вносимого в реактор или уносимого из реактора тепла определяется по расчетам» [20].

«В основе энергетического баланса процесса лежит закон сохранения энергии, согласно которому в замкнутой системе сумма энергий всех видов постоянна (приход теплоты в данной технологической операции равен расходу теплоты в ней» [18].

Основная реакция синтеза МТБЭ [21]:



Определяем количество тепла, выделяемое в результате реакции, по формуле (18):

$$Q_p = g_{\text{изобутилен 1}} \cdot 291 \quad (18)$$

Результаты расчета по формуле (18):

$$Q_p = 149,557 \cdot 1000 \cdot 291 = 43521177,32 \text{ кДж/моль}$$

Температура сырья составляет 21 °С (294,26 К). Найдем теплоемкости отдельных компонентов при заданной температуре [11].

$$C_{\text{метанол}} = 2,500 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$$

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

$$C_{\text{вода}} = 4,183 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{бутадиен-1,3}} = 2,20 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$$

$$C_{\text{н-бутилен}} = 2,30 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{изобутилен}} = 2,378 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{н-бутан}} = 2,424 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{изобутан}} = 2,370 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{углеводороды } c_3} = 2,65 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

Физическое тепло поступающих в реакторы веществ рассчитываем по формуле (19):

$$Q = c \cdot G \cdot T \quad (19)$$

Результаты расчета по формуле (19):

$$Q_{\text{метанол}} = 2,500 \cdot 4813,1 \cdot 294,26 = 3540760,38 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{МТБЭ}} = 2,1 \cdot 6,58 \cdot 294,26 = 4065,54 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{вода}} = 4,183 \cdot 8,02 \cdot 21 = 704,81 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{бутадиен-1,3}} = 2,20 \cdot 46,05 \cdot 294,26 = 29813,93 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{н-бутилен}} = 2,30 \cdot 11066,07 \cdot 21 = 534490,99 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{изобутилен}} = 2,378 \cdot 8375,21 \cdot 21 = 418241,21 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{н-бутан}} = 2,424 \cdot 5292,90 \cdot 21 = 269429,55 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{изобутан}} = 2,370 \cdot 2842,18 \cdot 21 = 141455,12 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{углеводороды с3}} = 2,65 \cdot 108,56 \cdot 21 = 6041,10 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитываем суммарное тепло, вносимое в реакторы всеми реагентами, по формуле (20):

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{метанол}} + Q_{\text{МТБЭ}} + Q_{\text{вода}} + Q_{\text{бутадиен-1,3}} + Q_{\text{н-бутилен}} + Q_{\text{изобутилен}} + Q_{\text{н-бутан}} + Q_{\text{изобутан}} + Q_{\text{углеводороды с3}} \quad (20)$$

Результаты расчета по формуле (20):

$$\begin{aligned} Q_{\text{вх}} &= 3540760,38 + 4065,54 + 704,81 + 29813,93 + 534490,99 \\ &+ 418241,21 + 269429,55 + 141455,12 + 6041,10 \\ &= 4945002,62 \text{ кДж/ч} \end{aligned}$$

Найдем общее количество теплоты, поступающей в реакторы, по формуле (21):

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{вх}} \quad (21)$$

Результаты расчета по формуле (21):

$$Q_{\text{пр}} = 43521177,32 + 4945002,62 = 48466179,94 \text{ кДж/ч}$$

Температура сырья на выходе из реакторов составляет 45 °С (318,15 К)

[11]. Найдем теплоемкости отдельных компонентов при заданной температуре:

$$C_{\text{метанол}} = 2,500 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$$

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

$$C_{\text{вода}} = 4,18 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{бутадиен-1,3}} = 2,20 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$$

$$C_{\text{н-бутилен}} = 2,30 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{изобутилен}} = 2,378 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{н-бутан}} = 2,424 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{изобутан}} = 2,370 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{углеводороды } c_3} = 2,65 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

$$C_{\text{МВБЭ}} = 2,237 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$$

$$C_{\text{ДМЭ}} = 2,350 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$$

$$C_{\text{ТМК}} = 2,543 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К}$$

$$C_{\text{димеры}} = 2,033 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°С}$$

Физическое тепло веществ, покидающих реактора, рассчитываем по формуле (19):

$$Q_{\text{метанол}} = 2,500 \cdot 47,65 \cdot 294,26 = 35053,53 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{МТБЭ}} = 2,1 \cdot 13101,82 \cdot 294,26 = 8096215,54 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{вода}} = 4,18 \cdot 2,87 \cdot 21 = 252,37 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{бутадиен-1,3}} = 2,20 \cdot 46,05 \cdot 294,26 = 29813,93 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{н-бутилен}} = 2,30 \cdot 11061,42 \cdot 21 = 534266,51 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{изобутилен}} = 2,378 \cdot 21,78 \cdot 21 = 1087,43 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{н-бутан}} = 2,424 \cdot 5292,90 \cdot 21 = 269429,55 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{изобутан}} = 2,370 \cdot 2842,18 \cdot 21 = 141455,12 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{углеводороды } c_3} = 2,65 \cdot 108,56 \cdot 21 = 6041,10 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{МВБЭ}} = 2,237 \cdot 7,30 \cdot 294,26 = 4807,67 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ДМЭ}} = 2,350 \cdot 0,64 \cdot 294,26 = 444,45 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{ТМК}} = 2,543 \cdot 22,78 \cdot 294,26 = 17046,35 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_{\text{димеры}} = 2,033 \cdot 2,34 \cdot 21 = 99,90 \text{ кДж/ч}$$

Рассчитываем суммарное тепло, вносимое в реакторы всеми реагентами, по формуле (20):

$$Q_{\text{вх}} = 35053,53 + 8096215,54 + 252,37 + 29813,93 + 534266,51 + 1087,43 \\ + 269429,55 + 141455,12 + 6041,10 + 4807,67 + 444,45 \\ + 17046,35 + 99,90 = 9136013,43 \text{ кДж/ч}$$

Потери тепла в реакторах примем равными 5% от общего и рассчитаем по формуле (22):

$$Q_{\text{потерь}} = Q_{\text{пр}} \cdot 0,05 \quad (22)$$

Результаты расчета по формуле (22):

$$Q_{\text{потерь}} = 48248574,05 \cdot 0,05 = 2423308,99 \text{ кДж/ч}$$

Тепло, которое необходимо выводить из реакторов для поддержания температуры, рассчитываем по формуле (23):

$$Q_{\text{отв.}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{расх}} - Q_{\text{потерь}} \quad (23)$$

Результаты расчета по формуле (23):

$$Q_{\text{отв.}} = 48466179,94 - 9136013,43 - 2423308,99 = 36906857,51 \text{ кДж/ч}$$

Проведем расчет количества парового конденсата необходимого для отвода избыточного тепла по формуле (24). Начальная температура теплоносителя составит 40 °С, а конечная – 60:

$$G_{\text{тепл}} = \frac{Q_{\text{отв}}}{C \cdot (T_2 - T_1)} \quad (24)$$

Результаты расчета по формуле (24):

$$G_{\text{тепл}} = \frac{36906857,51}{4,19 \cdot (60 - 40)} = 440415,96 \text{ кг/ч}$$

Тепловой баланс процесса представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Тепловой баланс реакторов

Компонент	Приход		Расход	
	кДж/ч	%	кДж/ч	%
Q _{метанол}	3540760,377	7,306	35053,528	0,072
Q _{МТБЭ}	4065,536	0,008	8096215,536	16,705
Q _{вода}	704,806	0,001	252,365	0,001
Q _{бутадиен-1,3}	29813,930	0,062	29813,930	0,062
Q _{н-бутилен}	534490,994	1,103	534266,508	1,102
Q _{изобутилен}	418241,206	0,863	1087,427	0,002
Q _{н-бутан}	269429,552	0,556	269429,552	0,556
Q _{изобутан}	141455,115	0,292	141455,115	0,292
Q _{углеводороды С3}	6041,105	0,012	6041,105	0,012
Q _{МВБЭ}	0	0,000	4807,667	0,010
Q _{ДМЭ}	0	0,000	444,447	0,001
Q _{ТМК}	0	0,000	17046,346	0,035
Q _{димеры}	0	0,000	99,902	0,000
Q _{потерь}	0	0,000	2423308,997	5,000
Q _{отв}	0	0,000	36906857,511	76,150
Q _р	43521177,315	89,797	0	0,000
Q _{итого}	48466179,936	100,000	48466179,936	100,000

В результате расчета теплового баланса было рассчитано количество тепла, выделяемое в результате реакции, общее количество теплоты, поступающей в реакторы, и тепло, которое необходимо выводить из реакторов для поддержания температуры на выходе 45 °С (318,15 К). Также было рассчитано количество теплоносителя (парового конденсата), необходимого для отвода избыточного тепла.

3 Расчётная часть

3.1 Расчёт системы реакторов

Реактора №206-1,2 – трубчатые [25].

Расчет конструктивных параметров проведен по методике [5].

«Наиболее сложной проблемой при проектировании реактора является эффективный отвод тепла из зоны реакции» [17].

Рассчитываем объем сырья, поступающего в реакторы последовательно, по формулам (25), (26) и (27):

$$V_c = V_{\text{метанол}} + V_{\text{ББФ+возврат}} \quad (25)$$

$$V_{\text{метанол}} = \frac{G_{\text{метанол}}}{\rho} \quad (26)$$

$$V_{\text{ББФ+возврат}} = \frac{G_{\text{ББФ+возврат}}}{\rho} \quad (27)$$

Результаты расчета по формулам (25), (26), (27):

$$V_{\text{метанол}} = \frac{4813,11}{792} = 6,08 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

$$V_{\text{ББФ+возврат}} = \frac{27745,56}{532} = 52,15 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

$$V_c = 6,08 + 52,15 = 58,23 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$$

Рассчитываем объем катализатора, находящегося в реакторе, по формуле (28):

$$V_k = \frac{V_c}{\omega} \quad (28)$$

где V_c – объемный расход сырья, м³/ч;

ω – объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹.

Результаты расчета по формуле (28):

$$V_k = \frac{58,23}{2} = 29,12 \text{ м}^3$$

Рассчитаем общее число трубок в реакторе по формуле (29):

$$N = \frac{V_k}{(0,785 \cdot l \cdot d^2)} \quad (29)$$

где l – длина трубки, 6 м;

d – внутренний диаметр трубки, 0,1 м

Результаты расчета по формуле (29):

$$N = \frac{29,12}{(0,785 \cdot 6 \cdot 0,1^2)} = 619 \text{ шт}$$

Рассчитаем число трубок, расположенных по диаметру реактора по формуле (30):

$$N_d = \sqrt{\frac{4 \cdot N - 1}{3}} \quad (30)$$

Результаты расчета по формуле (30):

$$N_d = \sqrt{\frac{4 \cdot 619 - 1}{3}} = 29 \text{ шт}$$

Рассчитаем диаметр реактора по формуле (31):

$$D = (n + 1) \cdot b \quad (31)$$

где b – расстояние между центрами трубок (150 мм).

Результаты расчета по формуле (31):

$$D = (29 + 1) \cdot 0,15 = 4,5 \text{ м}$$

Рассчитываем высоту реактора используя рекомендации в работах [6], [7], [8] по формуле (32):

$$H = D \cdot 1,8 \quad (32)$$

Результаты расчета по формуле (32):

$$H = 4,5 \cdot 1,8 = 8,1 \text{ м}$$

Сведем конструктивные данные реакторов в таблицу 4:

Таблица 4 – Конструктивные данные реакторов

Наименование	Обозначение	Значение
Объем катализатора, м ³	V _к	29,12
Общее число трубок в реакторе, шт.	N	619
Число трубок по диаметру в реакторе, шт.	N _д	29
Диаметр реактора, м	D	4,5
Высота реактора, м	H	8,1
Длина трубок, м	l	6

В результате исходя из конструктивных данных был выполнен чертеж реактора, представленный на рисунке 8.

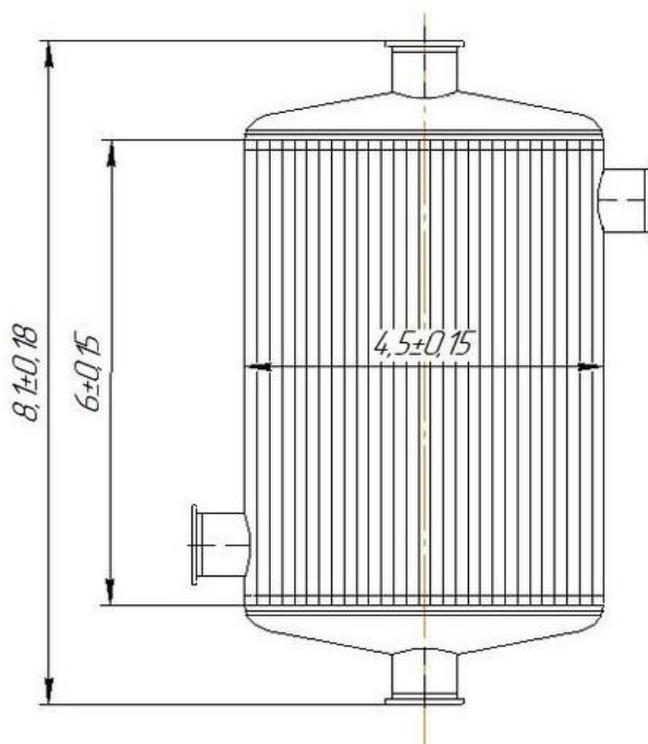


Рисунок 8 – Общий вид основного аппарата

На рисунке 8 представлен реактор, который предложен в качестве замены аппаратов 206.

3.2 Расчёт теплообменных аппаратов

Рассчитаем и подберем нормализованный кожухотрубчатый холодильник по методике [1].

Горячий раствор в количестве $G_1 = 440415,96 \text{ кг/ч} = 122,34 \text{ кг/с}$ (из пункта 2.3) охлаждается от $t_{1н} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ до $t_{1к} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Начальная температура холодного раствора ($G_2 = 90 \text{ кг/с}$) равна $t_{2н} = 15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Горячая жидкость при средней температуре $t_{1ср} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет следующие физико-химические характеристики:

$$\rho_1 = 988,2 \text{ кг/м}^3$$

$$\lambda_1 = 0,6423 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$$

$$\mu_1 = 0,000547 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

$$c_1 = 4181 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$$

Определяем тепловую нагрузку по формуле (33):

$$Q = G_1 \cdot c_1 \cdot (t_{1н} - t_{1к}) \quad (33)$$

Результаты расчета по формуле (33):

$$Q = 122,34 \cdot 4181 \cdot (60 - 40) = 10230071 \text{ Вт}$$

Определяем конечную температуру холодного раствора из уравнения теплового баланса, формула (34):

$$t_{2к} = t_{2н} + \frac{Q}{G_2 c_2} \quad (34)$$

где c_2 – теплоемкость холодного раствора при его средней температуре;

$$t_{2ср} = 20 \text{ }^\circ\text{С}.$$

Результаты расчета по формуле (34):

$$t_{2к} = 15 + \frac{10230071}{90 \cdot 4182} = 42,18 \text{ }^\circ\text{С}$$

Остальные физико-химические свойства холодной жидкости при этой температуре:

$$\rho_2 = 999 \text{ кг/м}^3$$

$$\lambda_2 = 0,584 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$$

$$\mu_2 = 0,001004 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Определяем среднелогарифмическую разность температур по формуле (35):

$$\Delta t_{\text{ср.лог.}} = (\Delta t_6 - \Delta t_M) / \ln(\Delta t_6 / \Delta t_M) \quad (35)$$

Результаты расчета по формуле (35):

$$\Delta t_{\text{ср.лог.}} = \frac{(40 - 15) - (60 - 42)}{\ln\left(\frac{(40 - 15)}{(60 - 42)}\right)} = 21,21 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Ориентировочно выбираем теплообменник. Решение вопроса о том, какой теплоноситель направить в трубное пространство, обусловлено его температурой, давлением, коррозионной активностью, способностью загрязнять поверхности теплообмена, расходом и другими показателями. В данном случае целесообразно направить горячий раствор в трубное пространство. Это позволит выровнять скорости движения теплоносителей и соответствующие коэффициенты теплоотдачи, увеличивая коэффициент теплопередачи.

Принимаем ориентировочное значение $Re_{1\text{оп}} = 15000$, что соответствует развитому турбулентному режиму течения в трубах. Такой режим возможен, когда в теплообменнике количество труб, приходящееся на один ход, равно, по формуле (36):

$$\frac{n}{z} = \frac{4 \cdot G_1}{\pi \cdot d \cdot Re_{1\text{оп}} \cdot \mu_1} \quad (36)$$

Для труб диаметром $d_n = 20 \times 2$ мм расчет по формуле (36):

$$\frac{n}{z} = \frac{4 \cdot 122,34}{3,14 \cdot 0,016 \cdot 15000 \cdot 0,000547} = 21 \text{ шт}$$

Для труб диаметром $d_n = 25 \times 2$ мм расчет по формуле (36):

Результаты расчета по формуле (36):

$$\frac{n}{z} = \frac{4 \cdot 122,34}{3,14 \cdot 0,021 \cdot 15000 \cdot 0,000547} = 27 \text{ шт}$$

Примем ориентировочное значение коэффициента теплопередачи, соответствующее турбулентному течению, передачи тепла от конденсирующегося водяного пара к воде, $800 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Ориентировочное значение поверхности теплообмена составит по формуле (37):

$$F_{\text{ор}} = \frac{Q}{\Delta t_{\text{ср.лог.}} \cdot K_{\text{ор}}} \quad (37)$$

Результаты расчета по формуле (37):

$$F_{\text{ор}} = \frac{10230071}{21,21 \cdot 800} = 602,99 \text{ м}^2$$

Теплообменники с ближайшей поверхностью имеют диаметр кожуха 800-1000 мм.

В многоходовых теплообменниках средняя движущая сила несколько меньше, чем в одноходовых, вследствие возникновения смешанного взаимного направления движения теплоносителей. Определим поправку для среднелогарифмической разности температур по формулам (38), (39), (40), (41):

$$P = \frac{t_{2\text{к}} - t_{2\text{н}}}{t_{1\text{н}} - t_{2\text{н}}} \quad (38)$$

$$R = \frac{t_{1\text{н}} - t_{1\text{к}}}{t_{2\text{к}} - t_{2\text{н}}} \quad (39)$$

$$\eta = \sqrt{R^2 + 1} \quad (40)$$

$$\delta = (R - 1) / \ln \frac{1 - P}{1 - RP} \quad (41)$$

Результаты расчета по формулам (38), (39), (40), (41):

$$P = \frac{42,18 - 15}{60 - 15} = 0,604$$

$$R = \frac{60 - 40}{42,18 - 15} = 0,736$$

$$\eta = \sqrt{0,736^2 + 1} = 1,24$$

$$\delta = (0,736 - 1) / \ln \frac{1 - 0,604}{1 - 0,736 \cdot 0,604} = 0,78$$

По формуле (42) и (43) находим значение $\varepsilon_{\Delta t}$ и значение $\Delta t_{\text{ср.}}$ соответственно:

$$\varepsilon_{\Delta t} = \frac{n/\delta}{\ln(2 - P(1 + R - \eta))/(2 - P(1 + R + \eta))} \quad (42)$$

$$\Delta t_{\text{ср.}} = \Delta t_{\text{ср.лог.}} \cdot \varepsilon_{\Delta t} \quad (43)$$

$$\varepsilon_{\Delta t} = \frac{1,24/0,78}{\ln(2 - 0,604(1 + 0,736 - 1,24))/(2 - 0,604(1 + 0,736 + 1,24))} = 0,75$$

$$\Delta t_{\text{ср.}} = 21,21 \cdot 0,75 = 15,82 \text{ } ^\circ\text{C}$$

С учетом поправки ориентировочная поверхность найдем по формуле (44):

$$F_{\text{оп}} = \frac{Q}{\Delta t_{\text{ср.}} \cdot K_{\text{оп}}} \quad (44)$$

Результаты расчета по формуле (44):

$$F_{\text{оп}} = \frac{10230071}{15,82 \cdot 800} = 808,17 \text{ м}^2$$

Целесообразно провести уточненный расчет варианта выбранного теплообменника и оценить его запас. Параметры теплообменника: диаметр кожуха 1200 мм, диаметр труб 20 × 2 мм, число ходов 6, длина труб 9 метров, $n/z = 257$.

Проводим уточненный расчет поверхности теплопередачи по формуле (45) и (46):

$$Re_1 = \frac{4 \cdot G_1}{\pi \cdot d \cdot \frac{n}{z} \cdot \mu_1} \quad (45)$$

$$Pr_1 = \frac{c_1 \cdot \mu_1}{\lambda_1} \quad (46)$$

Результаты расчета по формуле (45) и (46):

$$Re_1 = \frac{4 \cdot 122,34}{3,14 \cdot 0,016 \cdot 257 \cdot 0,000547} = 69198,31$$

$$Pr_1 = \frac{4181 \cdot 0,000547}{0,6423} = 3,56$$

Рассчитываем коэффициент теплоотдачи к жидкости по трубному пространству по формуле (47):

$$\alpha_1 = \frac{\lambda_1}{d} \cdot 0,023 \cdot Re_1^{0,8} \cdot Pr_1^{0,4} \quad (47)$$

Результаты расчета по формуле (47):

$$\alpha_1 = \frac{0,6423}{0,016} \cdot 0,023 \cdot 69198,31^{0,8} \cdot 3,56^{0,4} = 11429,68 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Площадь сечения потока в межтрубном пространстве между перегородками $S_{\text{мтр}} = 0,13 \text{ м}^2$, тогда по формуле (48) и (49):

$$Re_2 = \frac{G_2 \cdot d}{S_{\text{мтр}} \cdot \mu_2} \quad (48)$$

$$Pr_2 = \frac{c_2 \cdot \mu_2}{\lambda_2} \quad (49)$$

Результаты расчета по формуле (48) и (49):

$$Re_2 = \frac{90 \cdot 0,02}{0,177 \cdot 0,001004} = 10128,98$$

$$Pr_2 = \frac{4182 \cdot 0,001004}{0,584} = 7,19$$

По формуле (50) найдем коэффициент теплоотдачи к жидкости, которая движется в межтрубном пространстве:

$$\alpha_2 = \frac{\lambda_2}{d} \cdot 0,24 \cdot Re_2^{0,6} \cdot Pr_2^{0,36} \quad (50)$$

Результаты расчета по формуле (50):

$$\alpha_2 = \frac{0,584}{0,02} \cdot 0,24 \cdot 10128,98^{0,6} \cdot 7,19^{0,36} = 3608,67 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

«Термическое сопротивление примем равным $r_{31} = r_{32} = 1/2900 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$. В качестве материала труб была выбрана нержавеющая сталь, теплопроводность которой $\lambda_{\text{ст}} = 17,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Сумма термических сопротивлений стенки и загрязнений рассчитывается по формуле (51)» [9]:

$$\sum \delta/\lambda = \frac{0,02}{\lambda_{ст}} + r_{з1} + r_{з2} \quad (51)$$

Результаты расчета по формуле (51):

$$\sum \delta/\lambda = \frac{0,02}{17,5} + \frac{1}{2900} + \frac{1}{2900} = 0,0008039 \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$$

Проведем расчет коэффициента теплопередачи по формуле (52):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \sum \delta/\lambda} \quad (52)$$

Результаты расчета по формуле (52):

$$K = \frac{1}{\frac{1}{11429,68} + \frac{1}{3608,67} + 0,0008039} = 855,77 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Необходимая поверхность теплообмена рассчитывается по формуле (53):

$$F = \frac{Q}{\Delta t_{ср} \cdot K} \quad (53)$$

Результаты расчета по формуле (53):

$$F = \frac{10230071}{15,82 \cdot 855,77} = 755,50 \text{ м}^2$$

Подходящий теплообменник имеет длину труб 9 метров и номинальную поверхностью $F_{1к} = 873 \text{ м}^2$. При этом запас будет составлять по формуле (54):

$$\Delta = \frac{(F_{1к} - F) \cdot 100}{F} \quad (54)$$

Результаты расчета по формуле (54):

$$\Delta = \frac{(873 - 755,50) \cdot 100}{755,50} = 15,55 \%$$

Масса данного теплообменника составляет $m = 1890 \text{ кг}$. Конструктивные данные для теплообменного аппарата сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Конструктивные данные теплообменника

Наименование	Обозначение	Значение
Площадь сечения потока между перегородками, м^2	$S_{\text{мтр}}$	0,177
Диаметр кожуха, мм	D	1200
Число ходов теплообменника, шт	$b_{\text{т}}$	6
Масса аппарата, кг	m	18900
Длина труб, м	l	9
Площадь сечения потока в вырезе перегородок, м^2	$S_{\text{вырез}}$	0,131
Общее число труб, шт	N	1544
Площадь сечения одного хода по трубам, м^2	$S_{\text{1хода}}$	0,049
Поверхность теплообмена, м^2	F	873
Диаметр труб, мм	d	20x2

В результате расчета конструктивных данных теплообменника был выполнен чертеж, представленный на рисунке 9.

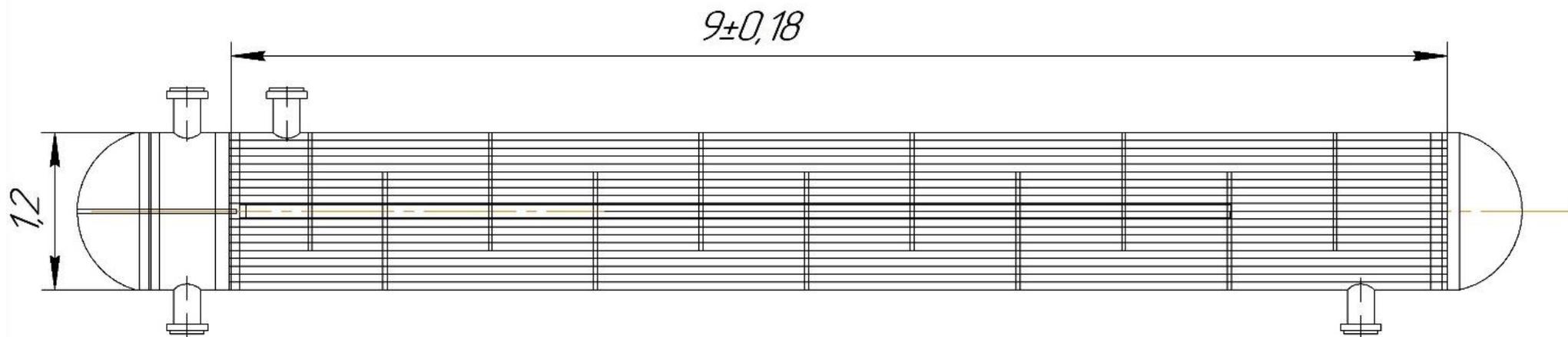


Рисунок 9 – Общий вид вспомогательного аппарата

На рисунке 9 представлен теплообменник, который предложен в качестве замены аппарата 209.

Заключение

В представленной дипломной работе рассмотрены и обоснованы доступные и вполне реализуемые технические решения по совершенствованию процесса синтеза МТБЭ на установке Д-3 «Тольяттикаучук».

За основу совершенствования установки синтеза метил-трет-бутилового эфира, располагающейся на производстве, был взят процесс получения продукта по способу IFR. Данная технология предусматривает использование двух реакторов последовательно. Сначала реакция проводится в основном реакторе, до показателя конверсии изобутилена 92%, а завершают её в дополнительном реакторе, расположенном непосредственно за основным, с итоговой конверсией изобутилена 99,5%.

В работе представлен расчет материального и теплового баланса и конструктивный расчет системы реакторов и теплообменника для снятия, образовавшегося в результате реакции, тепла. Так же в работе представлены чертеж теплообменника и реактора в общем виде. Исходя из цели работы были выполнены следующие задачи:

- изучены существующие технологии получения метил-трет-бутилового эфира на предприятии ООО «Тольяттикаучук»;
- проведён сравнительный анализ существующих технологий синтеза МТБЭ и выбор технологии, подходящей для поставленной цели;
- рассчитан материальный и тепловой баланс получения МТБЭ после совершенствования процесса;
- произведен конструкционный расчет системы реакторов и теплообменного аппарата.

Применение технологии синтеза МТБЭ по способу IFR позволит увеличить содержание чистого МТБЭ в продукте до 99,6%, уменьшить количество метанола в исходном сырье за счет увеличения количества изобутилена и увеличить конверсию изобутилена до 99,5%.

Список используемых источников

1. Борисов, Г. С. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / Г. С. Борисов, В. П. Брыков, Ю. И. Дытнерский [и др.]; под ред. Ю. И. Дытнерского. – 4-е изд. – Москва: ООО ИД «Альянс», 2008. – 67 с. (дата обращения: 03.05.2023).

2. Карпов, К. А. Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса: учебник / К. А. Карпов. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — ISBN 978-5-8114-2729-1. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/210047> — С. 383. (дата обращения: 20.05.2022).

3. Классификация и конструкция реакторов, применяемых в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности: учебно-методическое пособие / Х. Х. Ахмадова, Ж. Т. Хадисова, Э. У. Идрисова [и др.]. — Грозный: ГГНТУ, 2021. — ISBN 978-5-6047711-4-3. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/222851> (дата обращения: 31.05.2023).

4. Кострюков, В. Ф. Стехиометрические законы химии в XXI веке: учебное пособие / В. Ф. Кострюков, А. М. Самойлов, Е. В. Томина. — Воронеж: ВГУ, 2019. — 77 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/165408> (дата обращения: 03.05.2023).

5. Москвичев, Ю. А. Теоретические основы химической технологии: учебное пособие / Ю. А. Москвичев, А. К. Григоричев, О. С. Павлов. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2020. — 272 с. — ISBN 978-5-8114-4983-5. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/130185> (дата обращения: 07.05.2023).

6. Патент РФ 2188704. Реактор синтеза алкил-трет-алкиловых эфиров. Горшкова В.К., Калюта Г.И., Коваленко В.В. и др. Воронежское ОАО «Синтезкаучукпроект». Опубл. 10.09.2002.

7. Патент РФ 2188705. Реактор синтеза алкил-трет-алкиловых эфиров. Коваленко В.В., Головачев А.М., Марушак Г.М. и др. Воронежское ОАО «Синтезкаучукпроект». Оpubл. 10.09.2002

8. Патент РФ 2206385. Реактор синтеза алкил-трет-алкиловых эфиров. Коваленко В.В., Марушак Г.М., Калюта Г.И. и др. Воронежское ОАО «Синтезкаучукпроект». Оpubл. 20.06.2003.

9. Подгорбунская, Т. А. Технология переработки углеводородных газов: практикум: учебное пособие / Т. А. Подгорбунская. — Иркутск: ИРНТУ, 2021. — 74 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/325475> (дата обращения: 30.05.2023).

10. Постоянный технологический регламент производства метил-трет-бутилового эфира из бутилен-изобутиленовой фракции. ТР-Д-3-13-21. (дата обращения: 07.05.2022).

11. Потехин, В. М. Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата: учебник для вузов / В. М. Потехин. — 4-е изд., испр. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 712 с. — ISBN 978-5-8114-9565-8. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/200489> (дата обращения: 31.05.2023).

12. Рахматуллина, А. П. Химическая технология переработки газового сырья. Химия синтез-газа: учебное пособие / А. П. Рахматуллина, Д. В. Бескровный. — Казань: КНИТУ, 2019. — ISBN 978-5-7882-2149-6. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/102112> (дата обращения: 31.05.2023).

13. Рудин М.Г., Смирнов Г.Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. 1984. (дата обращения: 03.05.2023).

14. Савельев, С. В. Сервис и эксплуатация в нефтегазовом деле : учебно-методическое пособие / С. В. Савельев. — Омск: СибАДИ, 2021. — 279 с. —

Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/221435> (дата обращения: 21.05.2023).

15. Справочник химика, том 1. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 1966г.] (дата обращения: 07.05.2022).

16. Стандартные кожухотрубчатые теплообменные аппараты общего назначения. Каталог. – ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1988. – 45 с. — URL: https://kostmash.ru/assets/etrovyh-vi-tolova-lp-sostaviteli-stalnye-kozhuhotruchatye-apparaty-obshchego-naznacheniya-katalog_2d6c09622f1.pdf (дата обращения: 03.05.2023).

17. Техническая информация по технологиям производства высокооктановых эфиров ОАО НИИ "Ярсинтез», [Электронный ресурс] http://www.yarsintez.com/media/ТИ_Sintez.pdf (дата обращения: 07.06.2022).

18. Технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие: в 3 частях / Р. Б. Султанова, Р. Р. Рахматуллин, В. М. Бабаев, В. Ф. Николаев. — Казань: КНИТУ, [б. г.]. — Часть 3 — 2019. — 128 с. — ISBN 978-5-7882-1609-6. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/102106> (дата обращения: 31.05.2023).

19. Технология получения МТБЭ, [Электронный ресурс] https://studbooks.net/2267386/matematika_himiya_fizika/tehnologii_polucheniya_mtbe (дата обращения: 07.06.2022).

20. Технология производства метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), [Электронный ресурс] <https://proplast.ru/articles/metil-tret-butiloviy-efir-mtbe-tehnologiya-proizv/> (дата обращения: 07.06.2022).

21. Химия и технология авиаГСМ: учебное пособие / составители А. В. Калякин [и др.]. — Ульяновск: УИГА, 2022. — 236 с. — Текст: электронный // Лань: электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/290345> (дата обращения: 31.05.2023).

22. Environmental Chemistry Training Package – Module 3 (Science in Action 9) Copyright 2005 – Developed by Edquest Resources [Электронный

ресурс] <https://www.quia.com/files/quia/users/kellieadams/science-9-chemistry-edquest> (дата обращения: 07.05.2022).

23. Global Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) Market Report 2020-2025: Demand for Use as an Anti-knocking Agent and as an Octane Booster in the Fuel for Gasoline Engines, Dublin, Nov. 18, 2020, [Электронный ресурс]: https://translated.turbopages.org/проxy_u/en-ru.ru.8c589fa0-6333277a-ac9e951e-74722d776562/https/www.yahoo.com/entertainment/global-methyl-tertiary-butyl-ether-093800369.html (дата обращения: 07.06.2022).

24. Hamid, Syed & Ali, Mohammad Ashraf. (1995). Effect of MTBE blending on the properties of gasoline. Fuel science & technology international. 13. 509-544. 10.1080/08843759508947692 (дата обращения: 07.05.2022).

25. Nawab, Zeeshan. (2017). Methyl-Tert-Butyl-Ether Synthesis Reactor Modelling and Optimization Using an Aspen Custom Modeler. Hungarian Journal of Industrial Chemistry 45. (дата обращения: 09.06.2023).

26. US patent 4,299,999. Process for the preparation and solution of methyl tert-butyl ether. Paul Mikitenko, Noisy le Roi; Lionel Asselineau, Paris, both of France May 9, 1980. (дата обращения: 05.03.2023).