

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

Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация установки получения МТБЭ на основе
изобутиленсодержащей фракции»
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студент группы Гриделева Д.С ХТбз_1231

Руководитель:

Консультант:

Допустить к защите :

Заведующий кафедрой: _____

Тольятти 2017 г.

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
 Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

_____ Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« _____ » 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Гриделева Дарье Сергеевне

1. Тема: Оптимизация установки получения МТБЭ на основе изобутиленсодержащей фракции

2. Срок предоставления законченной готовой работы _____

3. Исходные данные к проекту (работе): мощность установки получения МТБЭ на основе изобутиленсодержащей фракции 70 тысяч тонн в год.

4. Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов) 1. Теоретическая часть. 1.1 Обзор по физико-химическим основам получения МТБЭ, характеристика сырья и продуктов. 1.2 Сравнительная характеристика различных катализаторов синтеза МТБЭ на основе изобутилена. 1.3 Сравнительный анализ технологических решений синтеза МТБЭ. 2. Технологическая часть 2.1 Выбор варианта оптимизации работы установки получения МТБЭ. 2.2 Расчет материального и теплового балансов на расчетную нагрузку. 3. Техничко-экономическое обоснование работы

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)

5.1. Химизм процесса получения МТБЭ на основе изобутиленсодержащей фракции

5.2. Технологическая схема установки получения МТБЭ

5.3. Сравнительная характеристика катализаторов синтеза МТБЭ

5.4. Общий вид оборудования до и после модернизации

5.5. Таблица материального баланса

5.6. Основные технико-экономические показатели

6. Консультанты

7. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы – 26.02.2016г.

Руководитель _____ Глухов П.А.

Задание принял к исполнению _____ Гриделева Д.С.

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

_____ Г.И. Остапенко
(подпись) (И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20__ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы**

Студента:

по теме:

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	20.04.2017	18.04.2017		
Теоретическая часть	28.04.2017	27.04.2017		
Технологическая часть	13.05.2017	13.05.2017		
Расчетная часть	17.05.2017	14.05.2017		
Выполнение чертежей:	2.06.2017	2.06.2017		
Выполнение плакатов	2.06.2017	2.06.2017		
Заключение	17.05.2017	14.05.2017		
Предварительная защита				
Оформление работы				

Руководитель выпускной
квалификационной работы

_____ (подпись)

_____ (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ (подпись)

_____ (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 62 с., рисунков, таблиц, использован источник, л. графического материала.

МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР, МТБЭ, МЕТАНОЛ, ИЗОБУТИЛЕН, ББФ, СУЛЬФОКАТИОНИТ, AMBERLYST, ТРУБЧАТЫЙ РЕАКТОР, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Цель работы – выявление потенциальных возможностей для увеличения производительности установки получения метил-трет-бутилового эфира путем замены катализатора процесса и модернизации конструкции реактора, а также оптимизации технологической схемы.

Графическая часть выполнена на 6 листах и включает технологическую схему установки синтеза МТБЭ, реактор получения МТБЭ, таблицу материального баланса процесса, химизм процесса, основные технико-экономические показатели.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса получения МТБЭ из метанола и изобутиленсодержащей фракции, возможности технологического и аппаратного оформления процесса, катализаторы. Показано, что промышленная установка реализации процесса имеет недостатки, устранение которых позволит повысить эффективность ее работы. В частности, предложены возможности замены существующего катализатора на более селективный и модернизации конструкции реактора. Проведены технологические расчеты материальных и тепловых балансов и конструкционные основных размеров реактора синтеза МТБЭ.

РЕФЕРАТ

Выявлены и проанализированы патентные данные по технологии синтеза метил-трет-бутилового эфира и отмечена актуальность и перспективы его получения.

Рассмотрены достоинства и недостатки существующих технологий синтеза МТБЭ и используемых в процессе катализаторов. Отмечена возможность замены катализатора синтеза МТБЭ, используемого на ООО «Сибур Тольятти», на более селективный. В качестве катализатора процесса в работе предлагается использовать AMBERLYST 36.

Предложена и обоснована модернизация конструкции реактора синтеза МТБЭ, путем установки в них фильтрующих элементов, что уменьшит потери катализатора в виде катализаторной пыли, уносимой продуктами реакции, увеличит срок службы катализатора и позволит более эффективно использовать катализатор.

Предложена технологическая схема оформления процесса, позволяющая значительно снизить металлоемкость и энергозатраты процесса, не уменьшая выход целевого продукта.

Работа представляет интерес преподавателям и студентам, работающим в области совершенствования технологии синтеза МТБЭ.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Обзор по физико-химическим основам получения МТБЭ, характеристика сырья и продуктов.....	9
1.2 Сравнительная характеристика различных катализаторов синтеза МТБЭ на основе изобутилена.....	16
1.3 Сравнительный анализ технологических решений синтеза МТБЭ...21	
1.3.1 Процесс ОАО НИИ «Ярсинтез».....	21
1.3.2 Процесс фирмы «Chemische Werke Huels».....	24
1.3.3 Процесс фирмы «Erdolchemies».....	26
1.3.4 Процесс IFR.....	28
1.3.5 Процесс фирмы «Devi Macky».....	29
1.3.6 Процесс по НИИМСК.....	31
1.3.7 Способ управления процессом получения МТБЭ.....	34
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ.....	37
2.1 Выбор и описание технологической схемы получения МТБЭ.....	37
2.2 Выбор катализатора процесса.....	39
2.3 Выбор конструкции реактора синтеза МТБЭ.....	41
2.4 Материальный баланс реактора синтеза МТБЭ.....	46
2.5 Тепловой баланс реактора.....	49
2.6 Расчет размеров реактора.....	53
3 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ.....	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	57
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	59

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы с экологией заставляют нас заботиться об окружающей среде. Переходить на более экономичное и безопасное топливо. В связи с этим и производство моторных топлив подверглось значительным изменениям.

Правительства многих стран на законодательном уровне борются за улучшение экологии. В мировой практике появляется понятие «экологически чистого моторного топлива», устанавливаются новые жесткие требования к качеству топлив. Например, в странах Евросоюза вводятся ограничения на высокотоксичный тетраэтилсвинец, который используют в качестве высокооктановой присадки автомобильных бензинов.

Детонационная стойкость бензинов, измеряющаяся октановым числом очень важна. Высокая детонационная стойкость позволяет нормально работать двигателю на всех стадиях эксплуатации. Если несгоревшая часть топлива будет обладать недостаточной стойкостью, то будет происходить накопление перекисных соединений, что в дальнейшем может привести к взрывному распаду. Тепловой взрыв вызывает самовоспламенение топлива, что приводит к взрывному горению или так называемому «детонационному сгоранию». Детонация приводит к перегреву, износу и разрушениям двигателя. Поэтому состав топлива очень важен.

Чтобы российские НПЗ могли быть конкурентоспособны, необходимо доводить эксплуатационные и экологические свойства автомобильных бензинов до требований мирового рынка. При этом производство неэтилированных бензинов не говорит, о том, что создана технология получения экологических бензинов мирового уровня. Для того чтобы достичь мировых стандартов не достаточно исключить использование тетраэтилсвинца, необходимо уменьшить также количество ароматики, а именно бензола, заменить ароматику на изопарафиновые углеводороды. Прирост октанового числа можно достичь, добавлением в бензин

кислородсодержащие добавки (МТБЭ, МТАЭ, ДИПЭ и др.), которые также снижают в выхлопных газах содержания окиси углерода и углеводородов

Метил-трет-бутиловый эфир (2-метил-2-метоксипропан) $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ наиболее эффективное вещество. Как добавка автомобильных бензинов оно просто уникально. Если все низшие кислород содержащие соединения имеют октановое число равное до 100 ИОЧ (октановое число по исследовательскому методу), то у МТБЭ в зависимости от УВ состава бензина, доходит до 135 ИОЧ.

МТБЭ значительно сокращает расход нефти, при производстве товарного бензина, также сокращение идет за счет более низких требований к октановой характеристике традиционных углеводородных компонентов бензина.

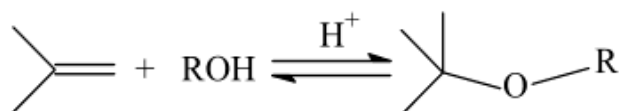
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

МТБЭ получают достаточно просто, процесс происходит в одну стадию. Происходит присоединение метилового спирта CH_3OH к изобутилену (2-метилпропену) C_4H_8 .

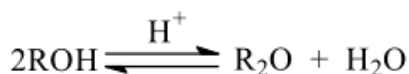
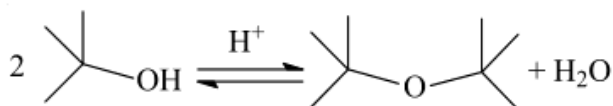
В ходе процесса не используют высоких температур или давлений. Реакция каталитическая, чаще всего применяют ионообменные смолы. В качестве сырья используют фракцию C_4 каталитического крекинга, в которой также присутствуют н-бутилены C_4H_8 (1-и 2-бутены). Избирательность получения МТБЭ заключается в том, что из фракции в реакции участвует только изобутилен. Из этого следует, что синтез МТБЭ одновременно служит и процессом разделения фракции C_4 . Таким образом, получается, что н-бутилены, также являются товарной продукцией как и МТБЭ [1].

1.1 Обзор по физико-химическим основам получения МТБЭ, характеристика сырья и продуктов.

Основной реакцией получения трет-бутиловых эфиров является:



Побочными реакциями считаются реакции дегидратации спиртов с образованием диалкиловых эфиров [32]:



Свойства смеси бензина с МТБЭ [1]:

- Детонационная стойкость и стабильность топлива увеличивается;
- Антидетонационные свойства легкокипящих компонентов топлива улучшаются;

- Температура запуска двигателя и токсичность отработанных газов уменьшается;
- Расход топлива снижается;
- Изнашивание двигателя снижается;
- Уменьшается образование нагара и лаковых отложений.

Получение бензина представляет собой процесс механического смешивания бензина с низким октановым числом и МТБЭ. Наиболее экономичное количество МТБЭ составляет 5-15%. Экспериментально было подсчитано, что при добавлении 10% МТБЭ октановое число увеличивается на 2,1-5,8 единиц по исследовательскому методу, в зависимости от состава исходника.

Содержание воды в исходном сырье является важной характеристикой от ее количества зависит получение побочного продукта – триметилкарбинола. Поэтому содержание воды должно быть менее 0,1% масс.

Бензиновые фракции которые используются как сырье для синтеза МТБЭ могут содержать щелочные или азотные соединения или примеси, из-за которых срок службы катализаторов снижается. Поэтому в технологической схеме предусматривают очистку углеводородов до попадания их в реакционную зону [2].

Требования к фракции С-4 [3] (табл. 1.1): Количество C_3 -углеводородов не больше 0,5% масс.; Количество бутадиена-1,3, не больше 0,5% масс.; Количество азотсодержащих примесей, не больше 0,0001% масс.; Щелочь в составе отсутствует [4].

Таблица 1.1 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	
Смешиваемость с водой	Смешивается с водой без следов помутнения и опалесценции	
Температурные пределы:		
предел кипения, °С	64,0-65,5	
99% продукта перегоняется в пределах, °С, не более	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 в 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 аминосоединений в пересчете на аммиак, %, не более	0,0001	0,001
Массовая доля хлора, %, не более	0,0001	0,001
Массовая доля серы, %, не более	0,0001	0,001

Продолжение табл. 1.1

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	-

В мире кроме метил-трет-бутилового эфира применяют и другие оксигенаты. Эфиры (табл. 1.2), такие как этил-трет-бутиловый эфир, изопропил трет-бутиловый эфир, метил-трет-амиловый эфир и диизопропиловый эфир. Все эфиры, особенно это касается третбутиловых имеют высокое октановое число, как и низшие спирты. Спирты с высоким октановым числом (табл. 1.3): этанол, изопропанол, N-пропанол и др [5].

Таблица 1.2. Основные характеристики эфиров, применяемых в бензинах

Показатели	МТБЭ	ЭТБЭ	ИПТБЭ	ТАМЭ	ДИПЭ	примечание
ОЧИ	117	119	120	112	110	
ОЧМ	103	105	106	98	100	
содержание эфира в бензине, % об.	11	12,7	14,4	12,7	12,7	обеспечивает 2% кислорода в бензине
	15,1	17,2	19,4	17,2	17,2	обеспечивает 2,7% кислорода в бензине
$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	55	73	87	86	68	
растворимость в воде, %, при 20 $^\circ\text{C}$	4,8	0,1	0,05	0,2	0,2	

Таблица 1.3. Основные характеристики спиртов, применяемых в бензинах.

Показатели	Этанол	Изопропанол	N-пропанол	Втор-бутанол	примечание
Октановое число смешения (ИМ)	133	122	118	105	Базовый бензин ОЧИ=91
Октановое число смешения (ММ)	102	98	91	92	ОЧМ=84
содержание эфира в бензине, % об	5,7	7,4	7,4	9,3	обеспечивает 2% кислорода в бензине
	7,7	10	10	12,5	обеспечивает 2,7% кислорода в бензине
ПДК, мг/м ³	1000	980	10	450	нормируется в России
T _{кип.} , °C	78	82	98	100	
упругость паров при 38 °C, кПа	124	60	20	16	при содержании спирта 10% об. в бензине

Физико-химические и топливные свойства МТБЭ представлены в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Физико-химические и топливные свойства МТБЭ

Показатель	
Молекулярная масса	88,146
Цвет	Бесцветная прозрачная жидкость с эфирным запахом
Температура замерзания	-108,6 °С
Температура кипения	55,2 °С
Плотность при 20 °С	0,7405 г/см ³
Коэффициент преломления при 20 °С	1,369
Удельная теплоемкость	2,1 кДж/кг
Теплота парообразования	332,5 кДж/кг
Температура вспышки	-27 °С
Температура самовоспламенения	-443 °С
Концентрационные пределы воспламенения	1,4-10%
Предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны	100 мг/м ³
Предельно-допустимая концентрация в атмосфере населенных мест	0,1 мг/м ³
Октановое число по исследовательскому методу	115-135
Октановое число по моторному методу	100-101

Предъявляют высокие требования к целевому продукту синтеза МТБЭ, они регламентируются техническими условиями.

МТБЭ производят согласно стандартам. Спецификация по ТУ представлена в таблицах 1.5, 1.6.

Таблица 1.5. Спецификация по ТУ 2435-412-05742686-98

Внешний вид	Высший сорт	Марка А	Марка Б	Марка В-сырец
	Бесцветная прозрачная жидкость			
Массовая доля МТБЭ, %, не менее	95	85	70	50
Массовая доля метанола, %, не более	5	5	5	10
Массовая доля углеводов С ₄ , %, не более	5	5	5	10
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	0,5	1,0
Механические примеси	отсутствие			
Октановое число смешения по исследовательскому методу, не менее	110	110	110	11

Таблица 1.6. Спецификация по ТУ 38.103704-90

Наименование показателей	Нормы по маркам		
	А	Б	В
Внешний вид	прозрачная жидкость		
Массовая доля метил-трет-бутилового эфира, %, не менее	98,0	96,0	94,0
Массовая доля спирта (метанола и трет-бутанола), %, не более	1,5	2,5	4,0
Массовая доля углеводов С ₄ и С ₈ , %, не более	1,5	1,5	3,0
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,1	0,1
Механические примеси	отсутствуют		

МТБЭ производят в форме прозрачной бесцветной жидкости с запахом и без механических примесей. Переправляется в цистернах или в металлических бочках.

1.2 Сравнительная характеристика различных катализаторов синтеза МТБЭ на основе изобутилена

Производство метил-трет-бутилового эфира это каталитический процесс. Процесс требует присутствие кислотного катализатора, например H_2SO_4 , цеолиты и др.

В промышленности применяют только сульфокатиониты (табл. 1.7). Однако они имеют ряд недостатков: недостаточно высокая термостабильность; низкий срок службы; низкая механическая прочность.

Использование формового катализатора имеет ряд преимуществ:

- Высокая каталитическая активность;
- Помимо каталитических свойств имеют свойства эффективной массообменной насадки;
- Позволяет проводить «каталитическую дистилляцию» доступным и дешевым методом [6].

Таблица 1.7. Характеристика формованных катализаторов

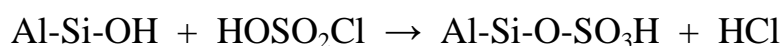
Показатели	КУ-2ФПП			КИФ	
	марка А	Марка А ₁	Марка А ₂	Марка А ₁	Марка А ₂
1	2	3	4	5	6
Внешний вид	Гранулы в форме цилиндров	Гранулы в форме колец		Гранулы в форме цилиндров	

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6
Гранулометрический состав, мм					
диаметр гранул	6-10	9-13	11-16	5-8	2,5-
длина	6-15	8-15	10-20	5-15	4,0
диаметр отверстия	-	3-6	6-9	-	3-15
толщина стенки, не менее	-	2,0	2,5	-	-
Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г, не менее	2,5	2,5	2,5	3,5	3,5
Каталитическая активность,%, не менее	55	55	55	70	75
Насыпная плотность, не более, г/см ³	0,6	0,6	0,6	0,75	0,75
Массовая доля влаги, не более, %	30	0,6	0,6	30-60	30-60

Недостатки катализатора КУ-2 ФПП: набухаемость, низкая термическая стабильность; недостаточная селективность.

Известен метод приготовления катализатора, где в качестве основы используют промышленный синтетический аморфный алюмосиликат с размером частиц 2,5-5,0 мм [7], активность и селективность катализатора в синтезе МТБЭ повышают модифицированием хлорсульфоновой кислоты [8] до 2,0-2,5 мг-экв/г значений кислотности.



При взаимодействии адсорбированной кислоты с поверхностными ОН-группами на поверхности алюмосиликата образуются функциональные центры $-\text{SO}_3\text{H}$, которые сильнее и активнее. Катализатор полученный таким методом отличается высокой избирательностью и активностью, он не набухает и стабилен термически.

Его получают вакуумной обработкой гранулированного синтетического аморфного алюмосиликата [9] для прочистки его пор от воздуха и влаги, и далее пропитывают хлорсульфоновой кислотой. Этот процесс происходит при температуре около $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем катализатор высушивают под вакуумом, при этом температуру доводят до $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. И определяют кислотность [10].

Преимущества этого катализатора в том, что он экономически выгоден и его использование помогает увеличить выход МТБЭ.

Другой катализатор используемый в технологии получения метил-трет-бутилового эфира это гидратированный пентаоксид ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$, прокаленный при $100\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и/или фосфат ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot m\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$ ($m=0.5\text{-}5$), прокаленный при $100\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в качестве катализатора при получении МТБЭ. Время реакции 1 час. Его свойства представлены в таблице 1.8.

Содержание воды в катализаторах не ограничивается, но полностью удалять воду нельзя, так как при этом теряются свойства катализатора. Применение этого метода приводит к увеличению активности и селективности катализатора. Он является термостабильным [11].

Таблица 1.8. Свойства катализаторов.

Катализатор	t прокалки, □С	t реакции, □С	Конверсия изобутена, %	Селективность, %	Кол-во циклов
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	100	50	80	100	5
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	150	70	95	100	5
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	300	120	67 ^{**}	99.6	5
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	100	50	90	100	5
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	150	60	90	100	5
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	500	120	69 ^{**}	99	5
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	150	60	89	100	5

* Количество воды в катализаторе определяется температурой прокалки и не ограничиваются.

**Время выдержки 40 мин.

В патенте США [12] описывается способ одностадийного синтеза МТБЭ с использованием трет-бутанола и метанола в присутствии катализатора, содержащего фторсульфоновые кислоты, модифицированные глиной монтмориллонит, в интервале температур от 20 °С до 250 °С.

В патенте США [13] раскрыт способ получения МТБЭ реакцией трет-бутанола и метанола с использованием катализатора, состоящего из

фторофосфорной кислоты, модифицированной цеолитом Y-типа, при температуре около 20 °С до примерно 250 °С

Патент США [14] описывает способ получения МТБЭ с использованием трет-бутанола и метанола в присутствии катализатора, состоящего из фторида водорода, модифицированного цеолитом Y-типа при температуре около 20 °С до примерно 250 °С. Все эти процессы ограничены низкой конверсией и малой селективностью целевой реакции.

Это было бы существенным усовершенствованием в данной области техники, если МТБЭ может быть селективно синтезируют из изобутилена и метанола с использованием катализатора, который позволяет для быстрой конверсии изобутена. В нашем изобретении, цеолит модифицированных фтористым алюминия может быть использован в качестве усовершенствованного и нового катализатора для селективного синтеза МТВА из метанола и изобутено с высокой степенью конверсии. Прилагаемые примеры демонстрируют хорошие выходы МТБЭ при использовании модифицированных цеолитов по настоящему изобретению для такой реакции.

Патент США [15] предлагает использовать в качестве катализатора синтеза МТБЭ реакцией метанола с изобутиленом цеолит типа MFI модифицированный фтористым алюминием. Предпочтительно, чтобы цеолиты находились в сильно кислой форме.

Мольное соотношение метанола к изобутилену в реакционной смеси должно быть примерно от 0,1 до 10. Для того, чтобы достичь максимальной селективности по МТБЭ и оптимальной конверсии в час, желателен избыток метанола в реакционной смеси. Наиболее предпочтительное мольное соотношение метанола к изобутен составляет от 1: 1 до 5: 1.

Этерификация может быть проведена при температуре от 40 °С до 150°С; предпочтительный диапазон составляет от 40 до 100°С. Общее рабочее давление может составлять от 1 бар до 66 бар или выше. Предпочтительный диапазон давления составляет примерно от 1 бар до 33 бар.

Результаты испытания такого катализатора приведены в табл. 1.9.

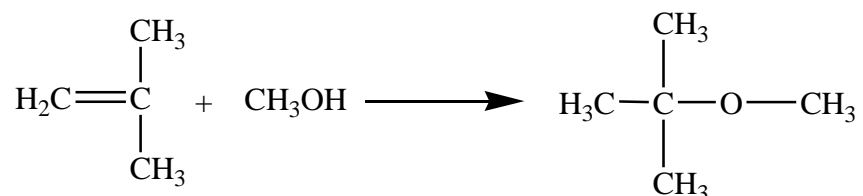
Таблица 1.9. Результаты использования цеолита MFI-типа, модифицированного фтористым алюминием, в качестве катализатора синтеза МТБЭ

Соотношение метанол:изобутилен	Температура процесса, °С	Конверсия изобутилена, %	Селективность, %
1:1	80	79	98
2:1	100	98	97

1.3 Сравнительный анализ технологических решений синтеза МТБЭ

1.3.1 Процесс ОАО НИИ «Ярсинтез»

Реакция проходит при температуре 50-80 °С и давлении 4-12 атм.



Технологическая схема содержит два узла (рис 1.1). В первом узле происходит непосредственно синтез и выделение эфира, во втором узле очищают непрореагировавшие углеводороды от спирта и возвращение спирта обратно в процесс.

В технологической схеме синтез и выделение эфиров проводят в реакционно-ректификационном аппарате К-3, которая состоит из двух зон, в которой осуществляется процесс ректификации и одной зоны в которой проходит реакция.

Углеводородная фракция перемешивается со свежим спиртом и подается в Р-1-реактор испарительно-адиабатического типа. Это полый цилиндрический аппарат, который заполнен катализатором. Его отличие в

том, что происходит снятие тепла за счет нагрева реакционной массы от 30-45 °С до 70-80 °С за счет испарения части реакционной массы. Давлением в реакторе контролируется процесс испарения.

Из реактора Р-1 двумя потоками в паровой и жидкой фазе реакционная смесь направляется в реакционно-ректификационный аппарат К-3 под слой катализатора. Аппарат К-3 состоит из 3 зон: в верхней зоне происходит отделение непрореагировавших углеводородов C_4 от метанола и эфиров; в средней зоне, наполненной катализатором происходит синтез эфиров и вывод их из реакционной зоны; в нижней зоне происходит отделение метил-трет-бутилового эфира от углеводородов C_4 и метанола.

В колонне К-3 катализатор расположен тремя слоями на опорно-распределительных тарелках. Метанол подводится в верхнюю зону наверх катализатора. Сверху отбирается бутан-бутиленовая фракция и направляется в колонну К-4, колонну водной отмывки, водная отмывка фракции С-4 от метанола. Снизу колонны К-3 отводится, готовый эфир. Сверху в колонну К-4 подается вода и отводится отмытая УВ фракция, возвращающаяся на стадию дегидрирования.

С низа колоны К-4 отводится промывная вода со спиртом и подается в К-5 колонну регенерации метанола в качестве питания. Обогрев колонны регенерации проводят водяным паром, выносным кипятильником.

Спирт отбираемый с верха К-5 Смешивают со свежим метанолом.

Фузельная вода С низа К-5 направляется в верх колонны К-4 [3]

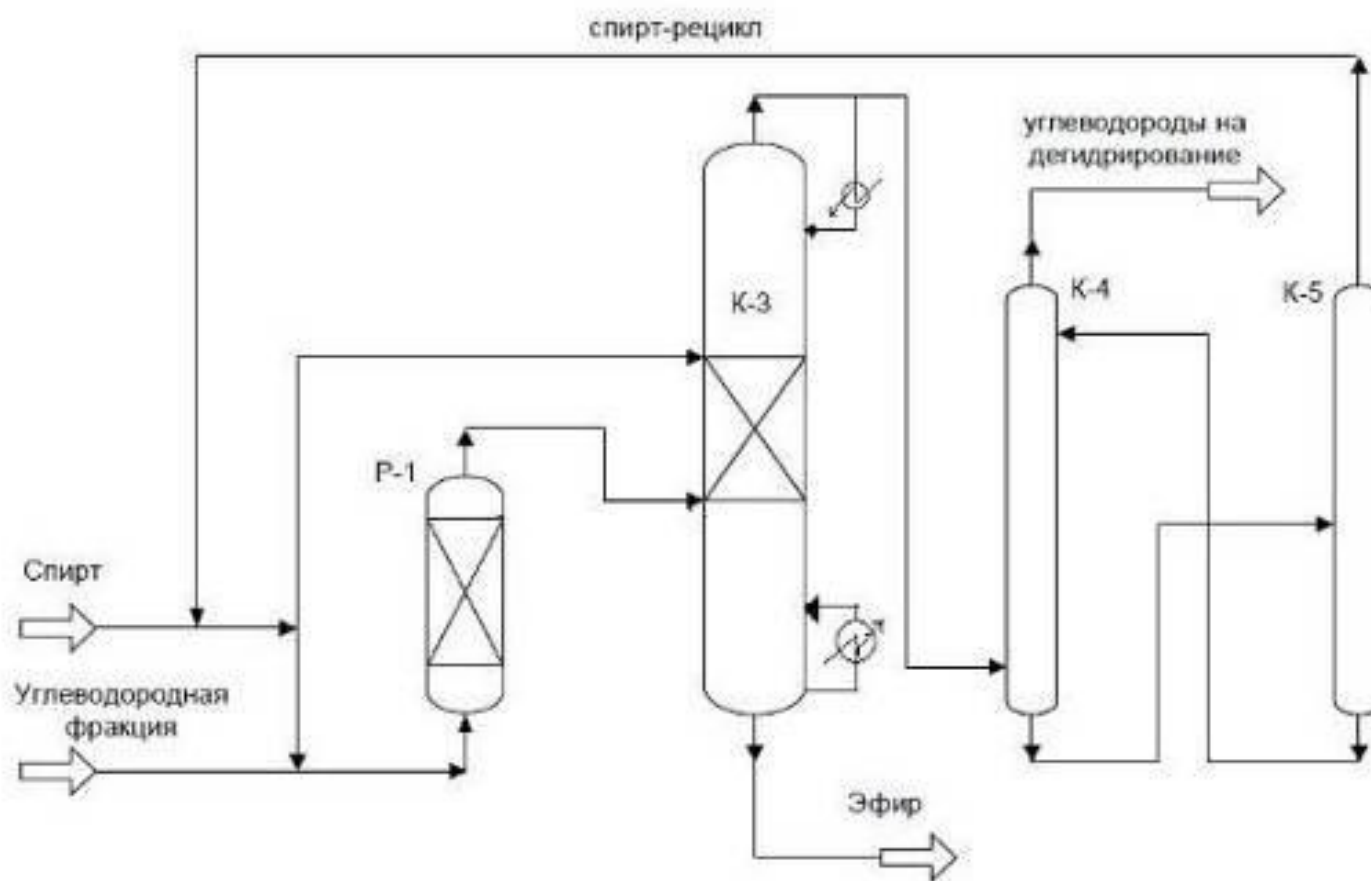


Рис. 1.1 Схема процесса синтеза МТБЭ ОАО НИИ «Ярсинтез»

В процессе используют крупногранулированный формовой катализатор, что позволяет реализовать технологию «каталитической дистилляции». Эта технология, характеризуется противотоком реагентов и внутреннем теплосъеме, тем самым преодолеваются термодинамические ограничения. Полученная теплота экзотермической реакции используется для непрерывного разделения и вывода продуктов.

Концентрация МТБЭ в готовом продукте составляет 99%.

1.3.2 Процесс фирмы «Chemische Werke Huels»

Chemische Werke Huels – компания, располагающаяся в немецком городе Марль, занимающаяся преимущественно разведкой месторождений, разработкой технологий добычи и переработки сырья, логистикой и поддержкой добывающих и перерабатывающих установок в рабочем состоянии.

Синтез мител-трет-бутилового эфира происходит в присутствии кислотных ионообменных смол в жидкой фазе $t < 100$ °С. Отличие этой технологии от других в том, что у этого процесса гибкость в отношении сырья, качества продуктов и конверсия. При оптимальных условиях все компоненты С-4 фракции (кроме изобутена) инертны. В данной технологии также образуются и побочные продукты диизобутен (малое количество) и третбутиловый спирт.

Углеводородная фракция (I) смешивается с метанолом (II) и подается в трубчатый подогреватель (1), который нагревается теплом водяного пара (III), далее смесь поступает в реактор (2). Реактор (2) состоит из секций, отличающихся температурой. В первой секции происходит реакция основной части изобутена, она представляет собой трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора. В этой части реактора реагенты движутся сверху вниз (рис. 1.2).

Реактор (2) оснащен системой охлаждения (3), охлаждение происходит за счет подачи воды (IV), которая отводит тепло и обеспечивает однородную температуру. А завершается реакция в другой части реактора (2), которая представляет собой шахтную печь, процесс проходит при низкой температуре. Кубовый продукт реактора это смесь УВ с высоким содержанием метил-трет-бутилового эфира для смешивания с бензином (А).

Дальнейшая технология может проходить по трем вариантам: без использования дистиляционной колонны (4,5); с использованием одной колонны; с использованием двух колонн.

Дистилляция необходима для отделения непрореагированной углеводородной фракции (II).

Смесь поступает в колонну выделения отработанной УВ фракции (4), в которой происходит конденсация МТБЭ внизу колонны после реакции с низкой конверсией изобутена (Б). Внизу колонны находится водоподогреватель (1), через верх колонны уходит углеводородная фракция (II), проходит через холодильник (6) и поступает в емкость (7), затем на смешивание. В колонне (5) происходит регенерация метанола.

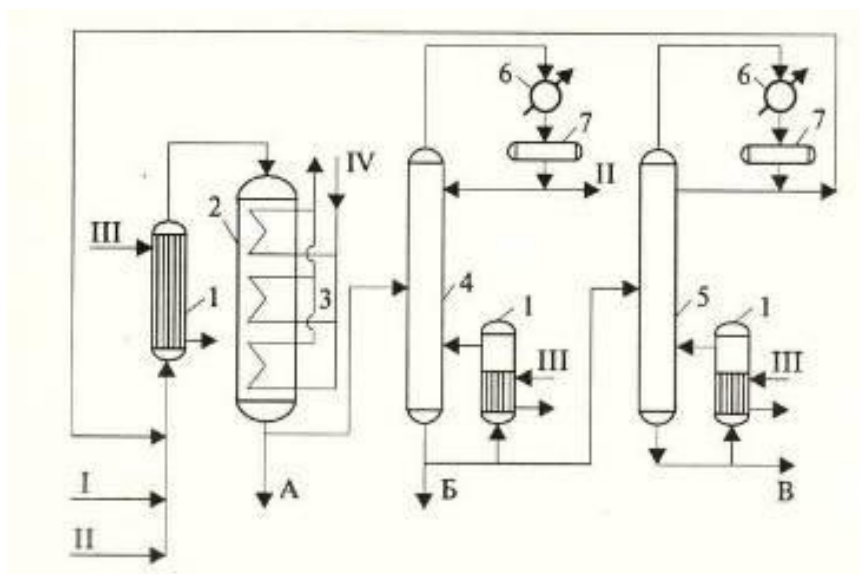


Рис. 1.2 Схема синтеза МТБЭ фирмы «Chemische Werke Huels»

Преимущество процесса в том, что возможно получить специальный сорт МТБЭ для химического использования, применяя специальный режим работы установки. При таком использовании продукт, в составе которого практически нет метанола, выводится снизу второй дистилляционной колонны. Оборудование, используемое в таком случае, аналогично дистилляционным колоннам (4,5) [16].

1.3.3 Процесс фирмы «Erdolchemies»

Свежий метанол (I) смешиваясь с возвратным метанолом (II) поступает в теплообменник (3) для нагрева, затем проходит два последовательных реактора (1,2), где происходит синтез получения МТБЭ. Далее реакционная смесь (III) направляется в теплообменник (3), охлаждается и поступает в колонну выделения МТБЭ (4), низ колонны оборудован кипятильником (8). Кубовый продукт (4) колонны направляется в теплообменник (3) из которого происходит вывод МТБЭ (VI). Метанол, выходящий сверху колонны попадает в холодильник (6), охлаждаясь направляется в емкость (5), где происходит разделение, конденсат возвращается в колонну (4), а газ проходит в аппараты (7) на адсорбцию. В которую, также попадает углеводородная фракция (V). Отработанная УВ фракция (IV) отводится сверху, а полученный метанол возвращают в систему [17].

Процесс состоит из трех узлов (рис. 1.3):

- Синтез метил-трет-бутилового эфира;
- Отгонка фракции С-4;
- Извлечение метанола.

Преимущества этого процесса в следующем:

- Этот процесс наименее энергоемкий из разработанных зарубежом;
- Невысокие капитальные затраты;
- Легкость проведения реакций без использования трубчатого реактора;
- Возможность использования сырья практически любого качества;
- Менее энергозатратный на стадии извлечения метанола при использовании адсорбции.

1.3.4 Процесс IFP

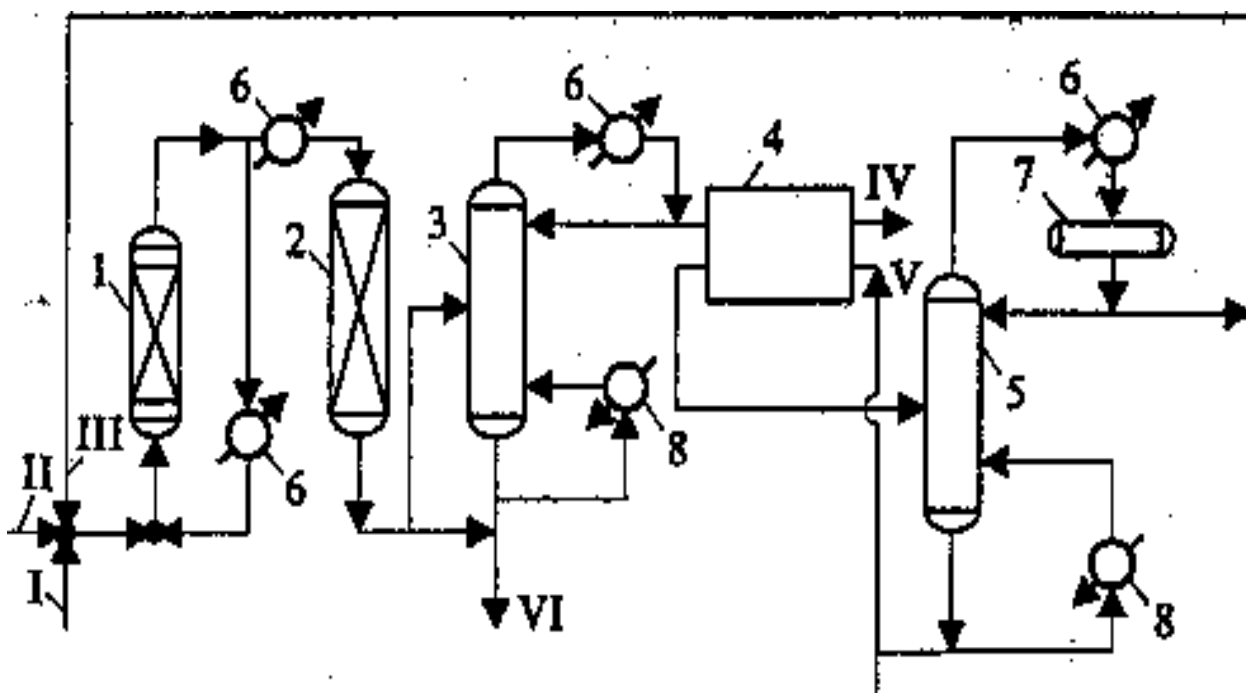


Рис. 1.4 Схема процесса синтеза МТБЭ IFP.

Французский институт нефти (Institut français du pétrole, IFP) является общественной исследовательской организацией во Франции, основанной в 1944 году в качестве Института нефти, топлива и смазочных материалов.

Особенность этой технологии в том, что в реакцию сначала проводят в основном реакторе (1), до определенного значения конверсии, а затем в дополнительном реакторе (2) (рис. 1.4).

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

Углеводородная фракция (I) смешивается с чистым метанолом (II) и с возвратным метанолом (III) поступает последовательно в реакторы (1,2) через холодильники (6) в колонну выделения МТБЭ (3) снизу колонны выводится МТБЭ (VI). Несконденсировавшаяся углеводородная фракция направляется в аппарат (4) для извлечения метанола промывкой отработанной УВ фракции водой (V). Смесь метанола с водой из аппарата (4) направляется в колонну для регенерации метанола (5). В которой разделяют возвратный метанол (III), направляющийся обратно в систему, через холодильник (6) и емкость (7), а кубовый продукт с колонны (5) (вода(V)) поступает обратно в колонну для извлечения метанола [18].

1.3.5 Процесс фирмы «Devil Masky»

Особенность этого процесса в том, что в качестве углеводородного сырья применяют н-бутана, в том числе используют и продукт газовых месторождений. Схема состоит из нескольких узлов (рис. 1.5): изомеризация н-бутана в изобутан; дегидрирование изобутана в изобутен; реакция изобутена с метанолом для получения целевого продукта метил-трет-бутилового эфира.

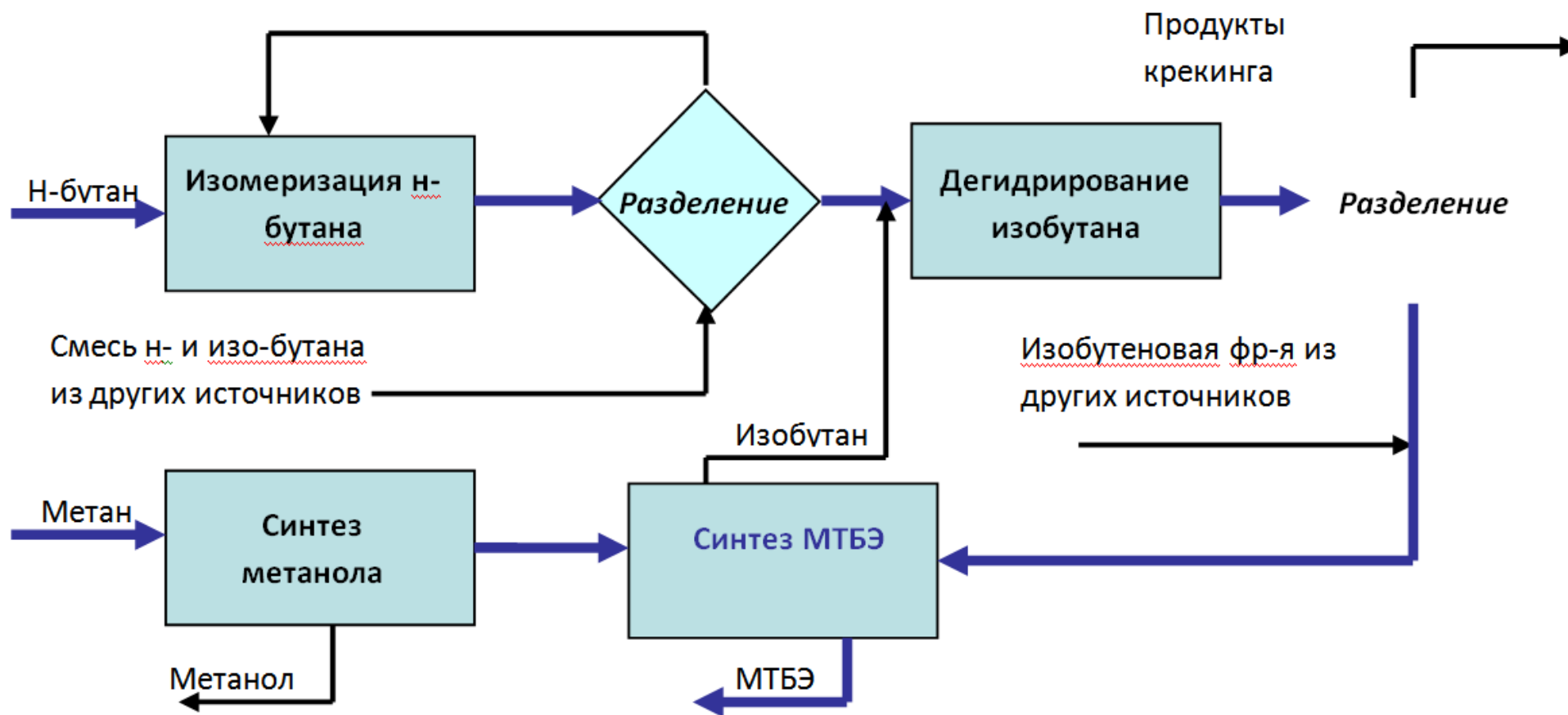


Рис. 1.5 Проточная схема процесса синтеза МТБЭ фирмы «Devi Masky»

Синтез МТБЭ осуществляется при относительно невысоким давлением в жидкой фазе при $t < 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, в качестве катализатора используют ионит. Выделение МТБЭ происходит в ректификационной колонне. Также в эту схему можно включить стадию получения метанола. И в качестве сырья можно использовать изобутен из альтернативных источников [19].

1.3.6 Процесс по НИИМСК

Особенность этого процесса в том, что используется метод «каталитической перегонки» конверсия изобутена в таком способе достигает 99% и выше. Для достижения этого метода используется, в качестве катализатора, отечественный формованный сульфокатионит. Преимущество его заключается в высокой активности, долгим сроком службы, удобным размером и формой гранул. Все это способствовало созданию эффективного реактора. Реактором служит реакционно-ректификационная колонна (1), состоящая из реакционного пространства со слоем катализатора и ректификационного блока.

Целевым продуктом технологической схемы является МТБЭ со степенью чистоты 97-99%, который используют как компонент моторного топлива. Также эту технологию можно использовать для получения МТБЭ со степенью чистоты 99,5%, включая в метод дополнительную очистку в отдельной ректификационной колонне.

Сырьем служит фракция С-4 в составе которой, количество изобутена достигает 10-65% (масс.).

Схема состоит из реакционно-ректификационного аппарата (1) для регенерации метанола и абсорбционная колонна (2) для извлечения метанола промывкой отработанной углеводородной фракции водой (рис. 1.6).

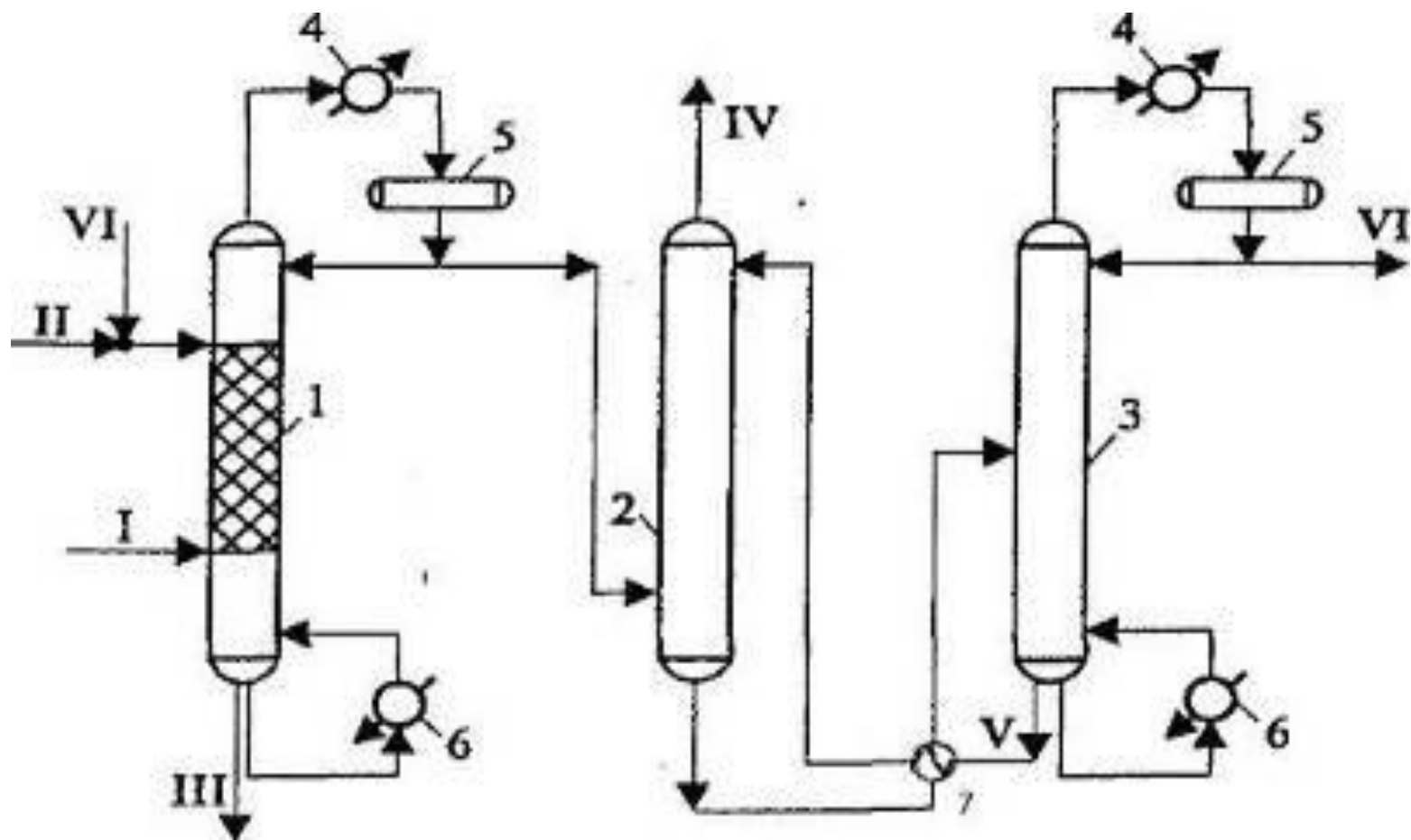


Рис. 1.6 Схема процесса синтеза МТБЭ НИИМСК

Чистый метанол (II) смешиваясь с отработанной углеводородной фракцией (VI) подается в верхнюю часть колонны (1), а в нижнюю часть подается углеводородная фракция (I). В колонне происходит разделение эфира и непрореагировавших компонентов. Снизу колонны выводится МТБЭ (III), а сверху выходит отработанная фракция, проходит через холодильник (4) и емкость (5) и поступает в колонну (2). Куда также подается промывочная вода (V). Сверху колонны (2) выводится отработанная углеводородная фракция (IV), а кубовый продукт метанол с водой направляется в колонну регенерации метанола(3). В колонне разделяясь метанол (VI) направляется обратно на смешение, а вода- в абсорбционную колонну (2) [20].

В табл. 1.10 проводится сравнение вышеописанных технологий.

Таблица 1.10. Параметры процесса получения МТБЭ по разным технологиям

Наименование	НИИ «Ярсинтез»	Chemische Werke Huels	Erdolchemie	IFP
Температура, °С	67-75	50	15-150	40-90
Давление, атм	4-12	10	2-20	3-20
Катализатор	КУ-2ФПП, КИФ-Т	макропористая сульфированная полистирольная смола, связанная дивинилбензолом		катионообменная смола
Молярное отношение метанола к изобутилену	(1,1-1,7):1	3,5: 1	(2-5):1	(1,2-3):1
Конверсия изобутилена	98	99,8	99,7	99
селективность изобутилена в МТБЭ	97	70,4	77,2	98,4

Таким образом, наиболее эффективным является процесс, предложенный институтом IFP. Однако данный процесс отличается более сложной технологической схемой, что является причиной повышенных затрат на ремонт, обслуживание и замену аппаратуры, а также повышенное энергопотребление установки. Поэтому за основу нашей дипломной работы принимаем процесс, предложенный НИИ «Ярсинтез».

1.3.7 Способ управления процессом получения МТБЭ.

В этом методе улучшения качества продуктов и уменьшение количества используемого пара достигается дополнительным регулированием температуры до максимальной в слое катализатора, количество подаваемого метанола пропорционально используемому изобутилену с диметиловым эфиром. Разница между температурой кубовой жидкости и 3 теоретической тарелкой, поддерживается не более 4-6 °С. А температура на 10 теоретической тарелке поддерживается в пределах 72-75 °С, если катализатор подается с предыдущего реактора, то на уровне 83-90 °С.

Оптимальный температурный режим достигается воздействием на подачу флегмы, тем самым поддерживается высокая селективность. Зависимость качества кубового продукта реакционно-ректификационного реактора от температурного режима представлена в табл. 1.11.

Синтез МТБЭ проходит в слое ионитного катализатора 1, находящегося в реакционно-ректификационном реакторе 2 в парожидкостной фазе. Готовый метил-трет-битуловый эфир отводится снизу колонны (рис. 1.7).

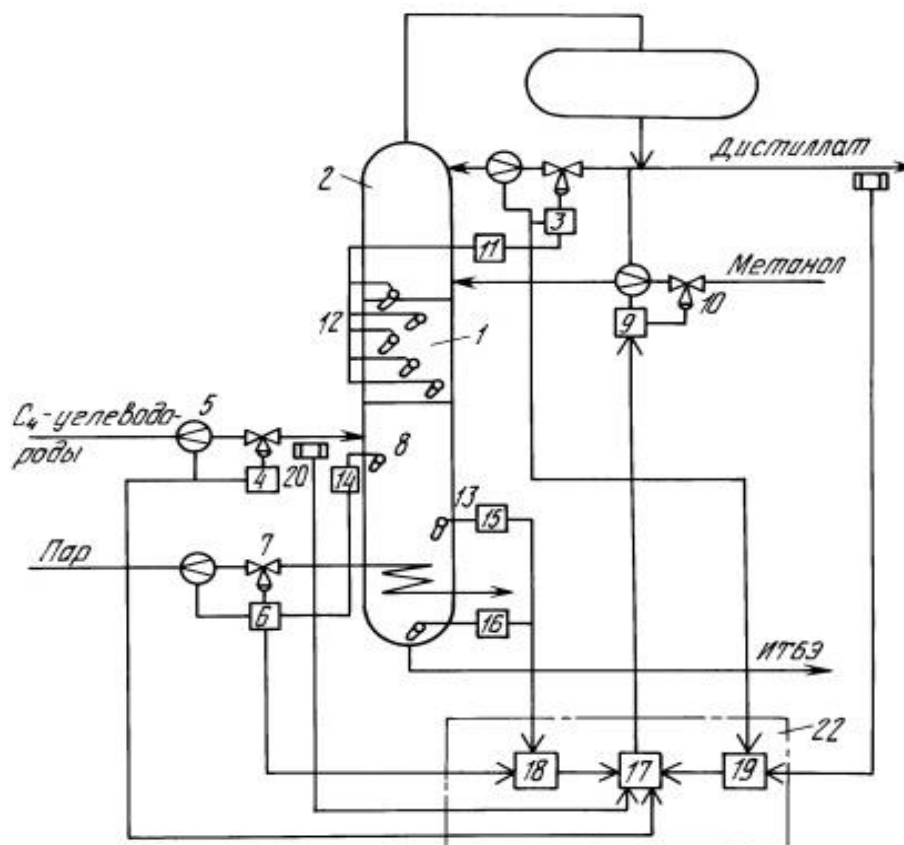


Рис. 1.7 Схема управления процессом получения МТБЭ.

Схема управления процессом состоит из регулятора 3 и 6, регулирующая подачу в верхнюю часть колонны 2 флегмы и пара соответственно, регулятор 4, контролирующей подачу углеводородной фракции или продуктов с предыдущих реакторов с датчиком 5, регулятор 9 отвечает за метанол, подаваемый в реакционную зону. Температурный режим в катализаторном слое регулируют 11 регулятором по датчику 12.

12 регулятор, регулирует температуру на 10 теоретической тарелке, используя датчик 8, а датчики 15 и 16 на 3 теоретической тарелке и в кубе. Датчиками 20, 21 и 22 регулируют состав углеводородной фракции, дистиллята и кубовый продукт соответственно, а также управляющую вычислительную машину 23. С помощью 17, 18 и 19 блока корректируют задание регулятору 9 [21].

Таблица 1.11. Зависимость качества кубового продукта реакционно-ректификационного реактора от температурного режима

Вид изобутилирующего сырья, поступающего в реактор	Температурный режим, °С			Состав кубового продукта, масс. %				
	З т.т	куб	Δt ($t_{\text{куб}} - t_{\text{з.т.т}}$)	ΣC_4	МТБЭ	Мета нол	ТБС	димеры изобутилена
Катализатор с пред-реакторов	136	136	0	-	99,7	Сл.	0,3	-
	137	137	0	-	99,8	-	0,2	-
	138	138	0,5	-	99,4	-	0,3	0,3
	139	141	2,0	Сл.	99,3	Отс.	0,5	0,2
	134	136	2,0	-	99,6	0,2	0,2	-
	138	141	3,0	-	99,0	0,1	0,5	0,4
	139	142	3,0	-	99,1	Сл.	0,3	0,6
	133	137	4,0	-	99,4	-	0,5	0,1
	134	138	4,0	Сл.	99,2	0,3	0,4	0,1
	133	138	5,0	-	99,2	0,2	0,4	0,2
	135	140	5,0	-	99,5	Сл.	0,4	0,1
	135	141	6,0	-	99,4	0,1	0,4	0,1
	132	138	6,0	-	99,4	0,3	0,3	-
	131	138	7,0	-	98,7	0,7	0,4	0,1
	132	140	8	-	98,6	1,3	0,4	0,1
	132	140	8	-	97,6	2,1	0,3	Сл.
	125	136	11	-	96,4	3,5	0,1	-
Углеводородная фракция C ₄	136	136	0	0,1	99,6	Сл.	0,3	
	139	140	1	0,1	99,5	-	0,3	0,1
	138	141	3	0,1	99,3	0,2	0,3	0,1
	136	131	5	0,1	99,5	0,3	0,2	Сл.
	136	125	10	Сл.	97,3	2,2	0,5	-

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1 Выбор и описание технологической схемы получения МТБЭ

Технологическая схема получения МТБЭ представлена на рис. 2.1.

Предложенная технологическая схема получения МТБЭ из метанола и изобутилена позволяет значительно снизить металлоемкость и энергозатраты процесса при высокой конверсии реагирующих веществ [24].

Синтез МТБЭ по данной схеме осуществляется взаимодействием метанола и изобутилена фракции C_4 в присутствии катализатора при повышенных температуре и давлении, обеспечивающем протекание процесса в жидкой фазе. В качестве катализатора используется макропористый сульфокатионит в Н-форме. Схема предусматривает следующие стадии:

- взаимодействие метанола и изобутилена фракции C_4 ;
- дальнейшее разделение продуктов реакции на товарный МТБЭ и углеводородную фракцию в смеси с метанолом ректификацией;
- экстракцию метанола водой;
- ректификационное выделение метанола из водного экстракта.

Дистиллят, очищенный от метанола, используется в качестве орошения колонны выделения товарного МТБЭ. Выделение метанола из дистиллята осуществляется путем подачи в выходящий из ректификационной колонны поток паров дистиллята воды или водяного пара и дальнейшей конденсацией паров с разделением водного и органического слоев.

В данной схеме выделение метанола из дистиллята осуществляется не в отдельном экстракторе, что позволяет уменьшить металлоемкость процесса – ликвидировать узел технологической схемы, а именно отдельный экстрактор.

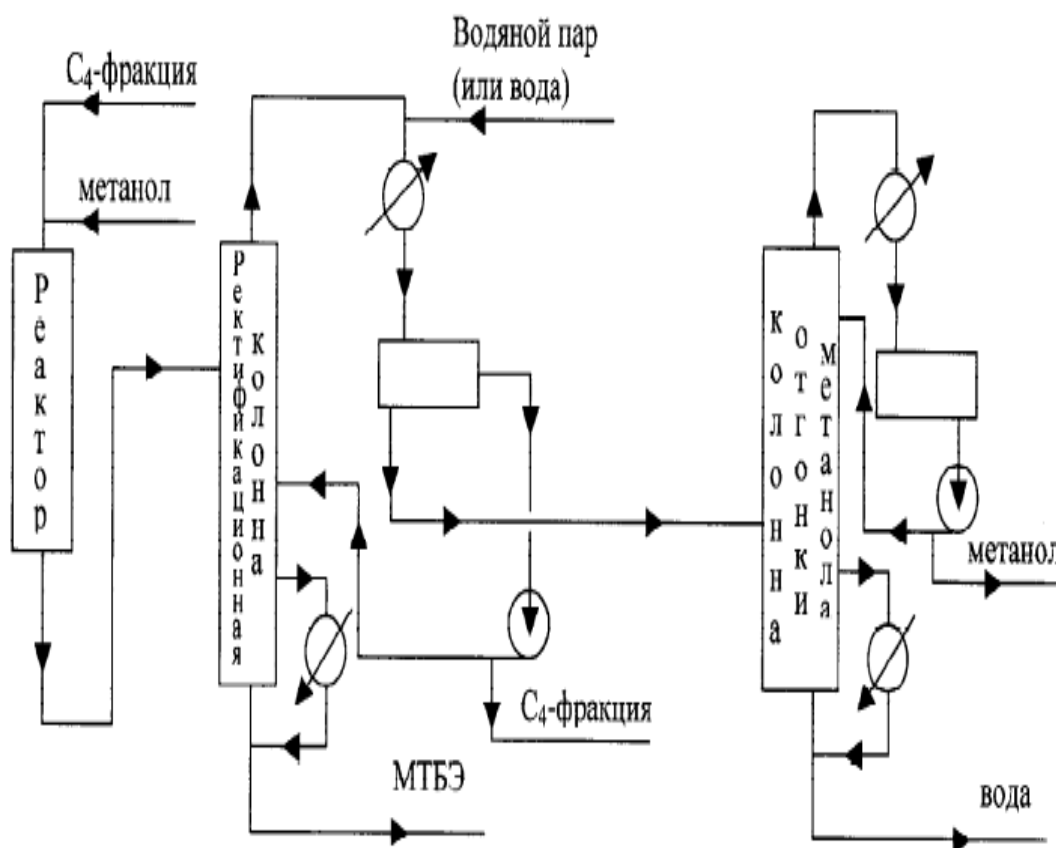


Рисунок 2.1 – Технологическая схема получения МТБЭ

Основные параметры процесса:

- мольное соотношение метанол/изобутилен равно 1,1;
- объемная скорость подачи сырья в реактор 2 ч^{-1} ;
- температура на выходе из реактора не более 40°C .

Метанол и изобутановая фракция, содержащая изобутилена 18,2%, проходит через катализаторный слой макропористого сульфокатионита в реакторе. Продукты реакции, отводимые снизу аппарата, направляются в ректификационную колонну с 28 теоретическими тарелками и флегмовым числом 2,5.

В выходящий поток изобутана и метанола, выходящий сверху колонны, вводят воду (водяной пар) путем распыления в шлемовую трубу колонны. Газожидкостная смесь охлаждается в холодильнике конденсатора и расслаивается в емкости на водный и органический слои. Водный слой

направляется на выделение метанола; органический слой – на орошение колонны. Метанол, отогнанный из водного слоя, рециркулируется на стадию синтеза эфира.

В результате осуществления такого процесса товарный МТБЭ содержит до 0,5% метанола, конверсия изобутилена составляет 98,2%, содержание метанола в отработанной изобутановой фракции менее 0,01%, а изобутилена – 0,4%.

2.2 Выбор катализатора процесса

На предприятии ООО «Сибур Тольятти» в качестве катализатора синтеза МТБЭ в настоящее время используется AMBERLYST 15 [25]. Данный катализатор является сильноокислой катионообменной смолой, используемой в качестве гетерогенного кислотного катализа, и подходит для неводного катализа.

В настоящее время существует более новый катализатор Amberlyst 36. Основные характеристики данных катализаторов представлены в табл. 2.1 [26].

Таблица 2.1. Характеристики катализаторов марки Amberlyst

Параметр	ед. изм	Amberlyst 15	Amberlyst 36
Концентрация кислотных групп	мг-экв/г	5,0	5,4
	мг-экв/мл	1,8	2,0
Удельная площадь поверхности	м ² /г	53	50
Средний диаметр пор	Å	300	280
Плотность упаковки	кг/м ³	770	800

Катализатор Amberlyst 36 обладает рядом преимуществ:

- рабочая температура ниже на 5°C;
- более высокая конверсия (3-5%);
- позволяет увеличить производительность на 10-20%;
- большой срок службы (20-40%).

На рисунке 2.2 показана зависимость конверсии изобутилена от температуры процесса и применяемого катализатора.

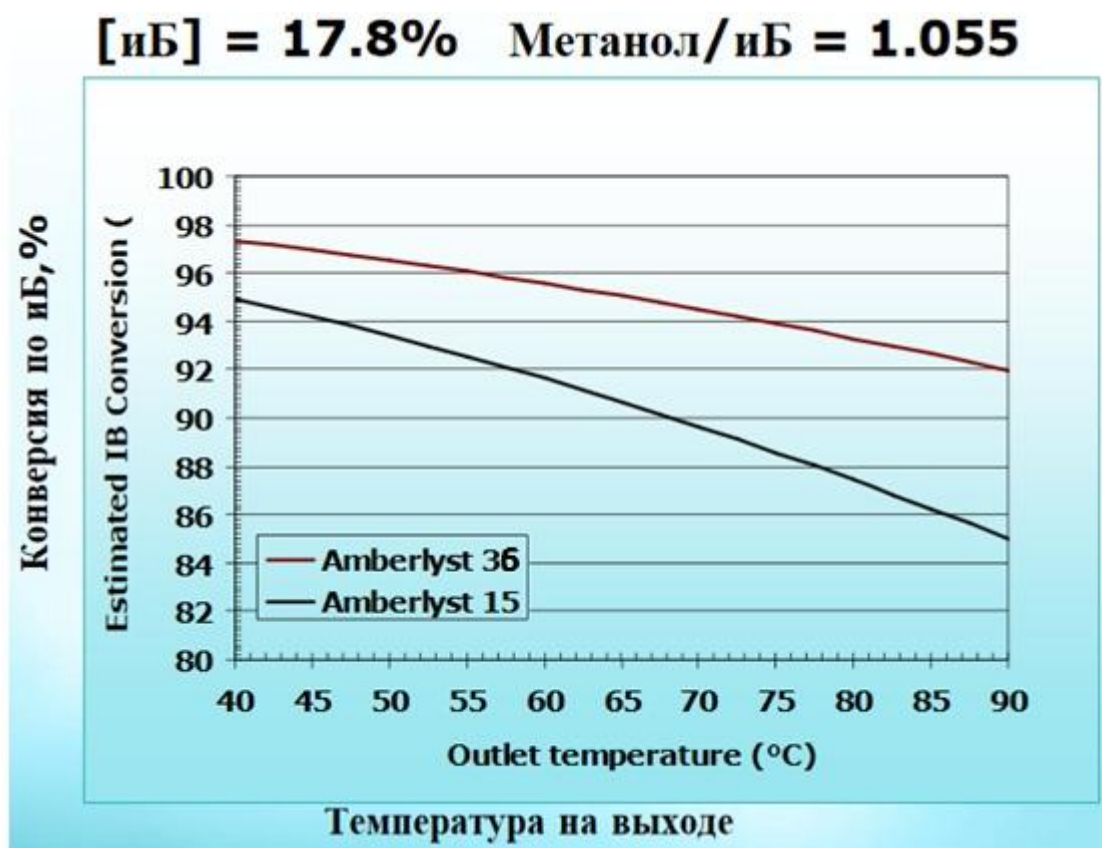


Рисунок 2.2 – Конверсия изобутилена в зависимости от катализатора

Таким образом, в данном дипломном проекте предлагается замена существующего катализатора на Amberlyst 36.

2.3 Выбор конструкции реактора синтеза МТБЭ

Процесс синтеза МТБЭ проводится на шариковых катализаторах диаметром 1-2 мм, "свежий" катализатор содержит некоторое количество пыли. Помимо этого в процессе эксплуатации катализатор истирается. Эта пыль, попадая с выходящим из реактора потоком на тарелки ректификационных колонн, увеличивает перепад давления по тарелкам и приводит к разложению целевых продуктов.

Поэтому одним из важных элементов синтеза кислородсодержащих добавок является фильтрация реакционной массы через специальные устройства, удерживающие не только катализатор, но и катализаторную пыль.

В качестве реактора синтеза МТБЭ в данной работе предлагаем использовать аппарат конструкцией, описанной в работах [27,28,29].

Трубчатый реактор 1 имеет трубки 2, закрепленные в трубчатой решетке 3 (рис. 2.3). На расстоянии 200-300 мм от нее установлено устройство для фильтрации реакционной массы от катализатора и катализаторной пыли 4, представляющее собой горизонтальную перфорированную решетку 5. Решетка разделена аксиальными 6 и радиальными 7 перегородками на секторы 8, заполненные фильтрующим материалом 9, жестко скрепленным с помощью болтов 10 к перфорированным крышкам 11 и к нижней горизонтальной перфорированной решетке 5.

Соотношение диаметра и высоты внешнего цилиндра составляет 1:1,8. Диаметр аппарата до 3-х метров. Толщина фильтрующего слоя находится на уровне 50 мм.

Перепад давления по устройству для фильтрации составляет в зависимости от срока эксплуатации катализатора 0,6-1 ати. Срок службы устройства для фильтрации без замены фильтрующего материала до 1 года.

Предлагаемый реактор, содержащий такое устройство для фильтрации реакционной массы, позволит увеличить подачу сырья, и за счет активизации работы катализатора, расположенного в нижней крышке реактора, повысит конверсию сырья и содержание акил-трет-алкиловых эфиров в реакционной массе.

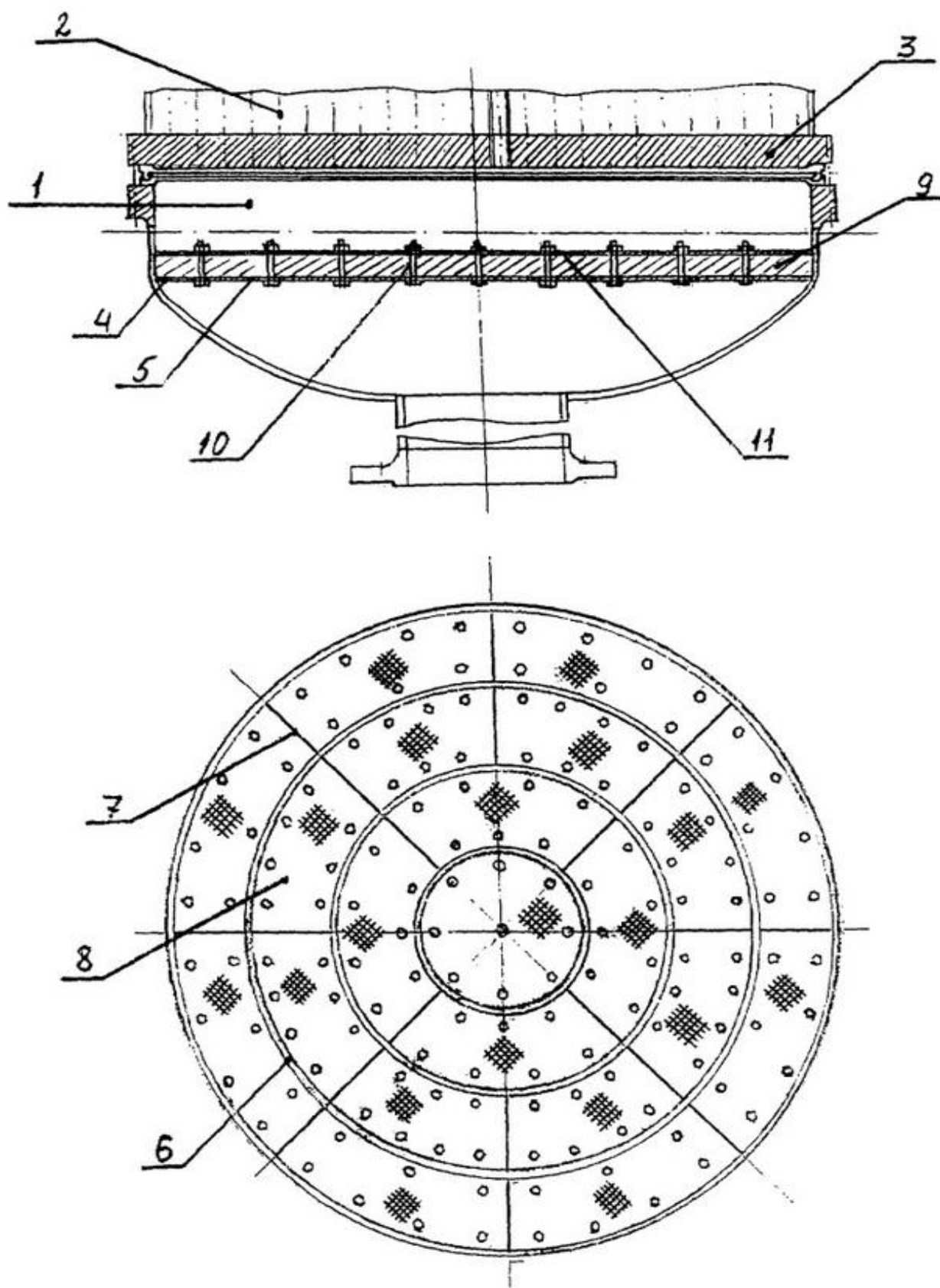


Рисунок 2.3 – Реактор синтеза МТБЭ

Устройство для фильтрации может быть выполнено в виде двух перфорированных соосных цилиндров, закрытых сверху двумя перфорированными пластинами, между которыми жестко крепятся стальные сетки, сетки со стеклянным волокном или стеклотканью (рис. 2.4)

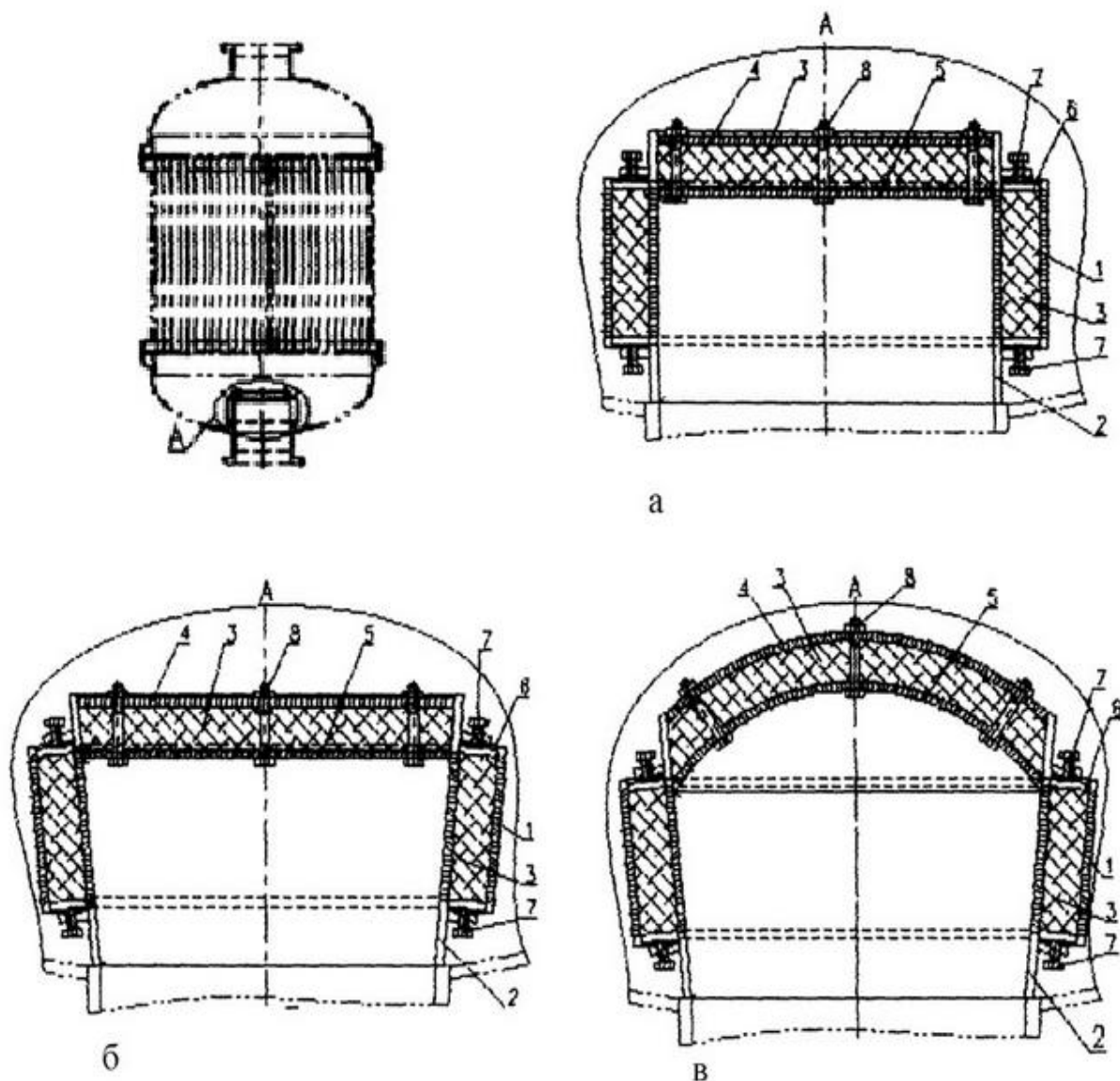


Рисунок 2.4 – Устройство фильтрации реактора синтеза МТБЭ

1,2 – соосные цилиндры; 3 - стальной сетки, сетки со стеклянным волокном и/или стеклотканью; 4,5 – верхние пластины; 6 – металлические кольца; 7,8 – анкерные болты.

Фильтрующее устройство может быть выполнено из слоев из скрученной сетки и/или стекловолокна и располагаться в нижнем штуцере реактора (рис. 2.5, 2.6).

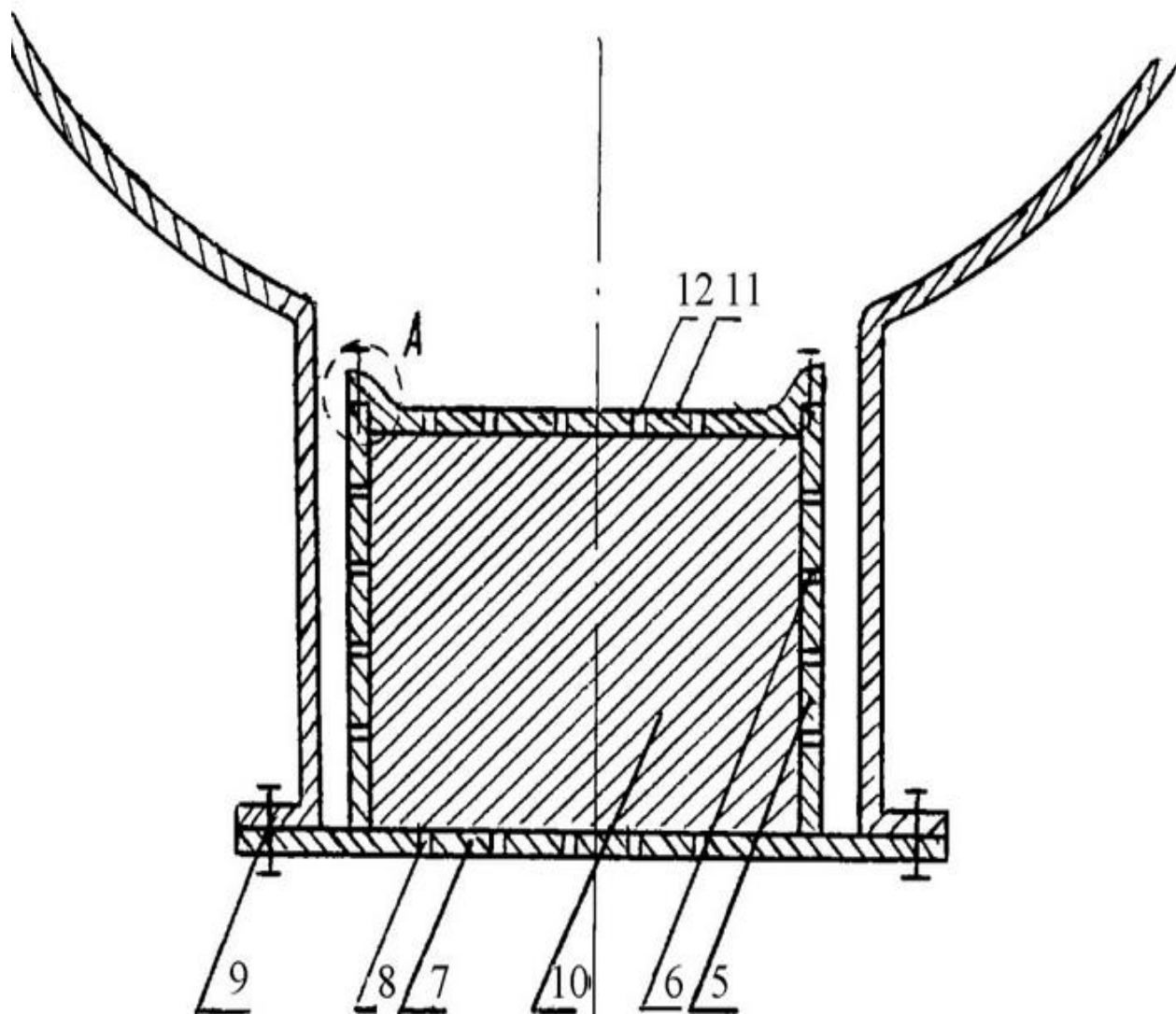


Рисунок 2.5 – Устройство для фильтрации в нижнем штуцере реактора синтеза МТБЭ

5- стальной перфорированный цилиндр; 6, 8, 12 – отверстия; 7 – перфорированное основание; 9 – болты; 10 – фильтрующий слой; 11 – перфорированная крышка.

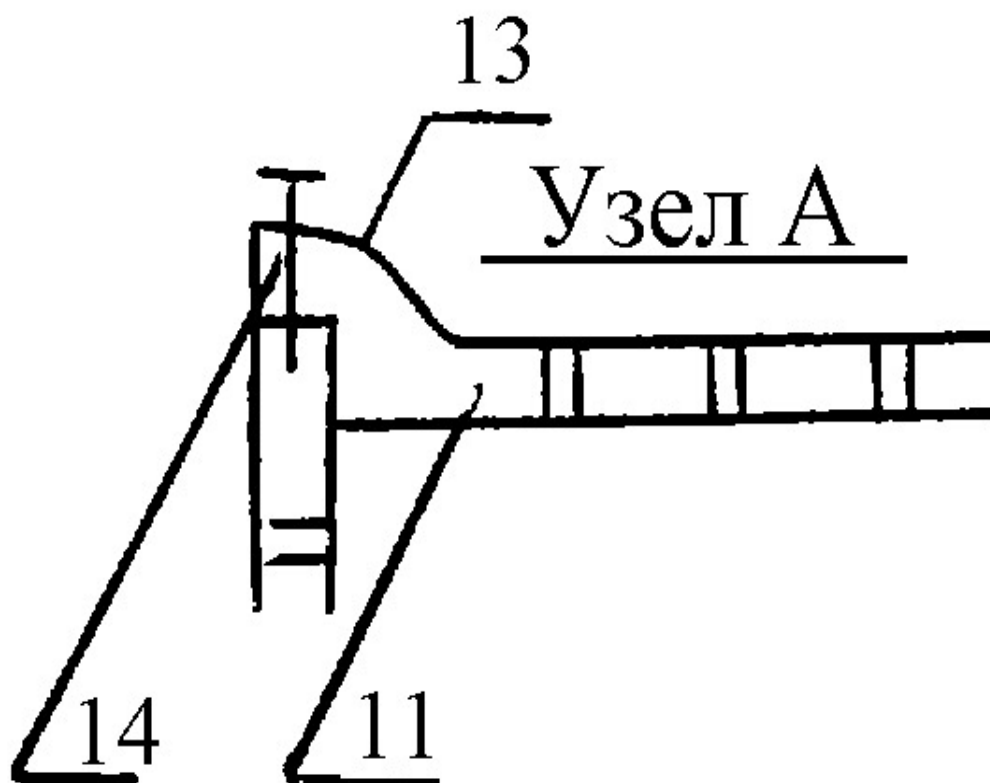


Рисунок 2.6 – Узел А устройства фильтрации с рис. 2.4

13 – выступ; 14 – анкерный болт.

Преимущества данной конструкции реактора:

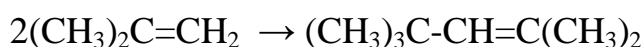
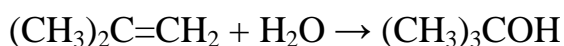
- 1) устройство для фильтрации легко устанавливается и демонтируется без снятия крышек реактора;
- 2) низкий перепад давления по устройствам для фильтрации;
- 3) повышенная производительность реактора;
- 3) реактор может эксплуатироваться без перегрузки катализатора не менее 2-х лет, что обусловлено защитой и плотной упаковкой сетки и/или стекловолокна стальным перфорированным корпусом, как в вертикальном, так и в радиальном направлении.

Внедрение предлагаемого реактора с устройством для фильтрации реакционной массы от мелкодисперсного катализатора и катализаторной пыли позволяет обеспечить очистку реакционной массы с минимальным перепадом давления по реакционной массе; увеличить производительность

реакторов не менее чем в 1,3 раза; за счет более эффективного использования катализатора увеличить конверсию исходных продуктов на 1 абс. %.

2.4 Материальный баланс реактора синтеза МТБЭ

В ректоре происходит три реакции, в которых участвует изобутилен:



Мощность установки по МТБЭ 70 тысяч тонн в год.

Суточная производительность установки:

$$G_{\text{сут}} = \frac{70000}{365} = 192 \text{ т}_{\text{сут}} = 8000 \text{ кг/ч}$$

Количество образующегося МТБЭ:

$$g_{\text{МТБЭ}} = \frac{G_{\text{сут}}}{M_{\text{МТБЭ}}}$$

$$g_{\text{МТБЭ}} = \frac{8000}{88} = 90,9 \text{ кмоль/ч}$$

Требуемое количество изобутилена по уравнению:

$$g_{\text{и-бутилен1}} = g_{\text{МТБЭ}} = 90,9 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{и-бутилен1}} = g_{\text{и-бутилен1}} \cdot M_{\text{и-бутилен}}$$

$$G_{\text{и-бутилен1}} = 90,9 \cdot 56 = 5090,4 \text{ кг/ч}$$

Конверсия изобутилена по целевой реакции составляет 98,2%.

Рассчитаем общее количество изобутилена в составе фракции C₄:

$$G_{\text{и-бутилен общ}} = 5090,4 / 0,982 = 5183,7 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{и-бутилен общ}} = \frac{5183,7}{56} = 92,57 \text{ кмоль/ч}$$

Количество непрореагировавшего изобутилена составляет 0,4%:

$$G_{\text{и-бутилен ост}} = 5183,7 \cdot 0,004 = 20,73 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{и-бутилен ост}} = \frac{20,36}{56} = 0,37 \text{ кмоль/ч}$$

Количество изобутилена, пошедшего на побочные реакции:

$$G_{\text{и-бутилен 2}} = G_{\text{и-бутилен общ}} - G_{\text{и-бутилен 1}} - G_{\text{и-бутилен ост}}$$

$$G_{\text{и-бутилен 2}} = 5183,7 - 5090,4 - 20,73 = 72,57 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{и-бутилен 2}} = \frac{72,57}{56} = 1,29 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем количество побочных продуктов:

$$g_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = g_{\text{и-бутилен}}$$

$$g_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = \frac{1,29}{4} = 0,3225 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = 0,3225 \cdot 74 = 23,86 \text{ кг/ч}$$

$$g_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2} = g_{\text{и-бутилен}}/2$$

$$g_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2} = \frac{1,29}{8} = 0,16 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 0,16 \cdot 112 = 18,06 \text{ кг/ч}$$

Изобутилен приходит в составе C_4 -фракции, содержащей: изобутилена 18,2%; н-бутилен 8,1%; изобутана 36,85%; н-бутана 36,85%.

Рассчитаем количество углеводородов, вносимых в реактор фракцией C_4 :

$$G_{\text{н-бутилен}} = 5183,7 \cdot \frac{0,081}{0,182} = 2307 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{н-бутилен}} = \frac{2307}{56} = 41,2 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{н-бутан}} = G_{\text{н-бутан}} = 5183,7 \cdot \frac{0,3685}{0,182} = 10495 \text{ кг/ч}$$

$$g_{\text{н-бутан}} = g_{\text{н-бутан}} = \frac{10495}{58} = 180,8 \text{ кмоль/ч}$$

Мольное соотношение метанол/изобутилен равно 1,1. Рассчитаем количество метанола, вносимого в реактор:

$$g_{\text{СНЗОН}} = 1,1 \cdot g_{\text{и-бутилен общ}}$$

$$g_{\text{СНЗОН}} = 1,1 \cdot 92,57 = 101,827 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{СНЗОН}} = 101,827 \cdot 32 = 3258,5 \text{ кг/ч}$$

Количество метанола, пошедшего на образование МТБЭ:

$$g_{\text{СНЗОН1}} = g_{\text{и-бутилен1}} = 90,9 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{\text{СНЗОН1}} = 90,9 \cdot 32 = 2908,8 \text{ кг/ч}$$

Количество непрореагировавшего метанола:

$$g_{\text{СНЗОН ост}} = 101,827 - 90,9 = 10,927$$

$$G_{\text{СНЗОН ост}} = 10,927 \cdot 32 = 349,66 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс реактора синтеза МТБЭ приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Материальный баланс реактора

Приход				Расход			
Вещество	кмоль/ч	кг/ч	%	Вещество	кмоль/ч	кг/ч	%
Метанол	101,827	3258,5	10,26	МТБЭ	90,9	8000	25,21
Изобутилен	92,57	5183,7	16,33	Метанол	10,927	349,66	1,10
н-бутилен	41,2	2307	7,27	Изобутилен	0,37	20,73	0,06
Изобутан	180,8	10495	33,07	н-бутилен	41,2	2307	7,26
н-бутан	180,8	10495	33,07	Изобутан	180,8	10495	33,07
				н-бутан	180,8	10495	33,07
				(CH ₃) ₃ COH	0,323	23,86	0,08
				(CH ₃) ₃ C- CH=C(CH ₃) ₂	0,16	18,06	0,06
				Потери		29,89	0,09
Итого:	597,197	31739,2	100,0	Итого:	505,48	31739,2	100

2.5 Тепловой баланс реактора



По уравнениям найдем количество тепла, выделяемое в результате реакции:

$$Q_p = g_{\text{и-бутилен1}} \cdot 291$$

$$Q_p = 90900 \cdot 291 = 26451900 \text{ кДж/моль}$$

Температура сырья составляет 30 °С (303 К). Найдем теплоемкости отдельных компонентов при данной температуре [30]:

$$C_{\text{метанол}} = 2,619 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К};$$

$$C_{\text{и-бутилен}} = 2,456 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°C};$$

$$C_{\text{н-бутилен}} = 2,388 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°C};$$

$$C_{\text{и-бутан}} = 2,495 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°C};$$

$$C_{\text{н-бутан}} = 2,441 \text{ кДж/кг}\cdot\text{°C};$$

Физическое тепло поступающих в реактор веществ:

$$Q = c \cdot G \cdot T$$

$$Q_{\text{метанол}} = 2,619 \cdot 3258,5 \cdot 303 = 2585805 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{и-бутилен}} = 2,456 \cdot 5183,7 \cdot 30 = 381935 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{н-бутилен}} = 2,388 \cdot 2307 \cdot 30 = 165273 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{и-бутан}} = 2,495 \cdot 10495 \cdot 30 = 785550 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{н-бутан}} = 2,441 \cdot 10495 \cdot 30 = 768548 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное тепло, вносимое в реактор реагентами:

$$Q_{\text{вх}} = Q_{\text{метанол}} + Q_{\text{и-бутилен}} + Q_{\text{н-бутилен}} + Q_{\text{и-бутан}} + Q_{\text{н-бутан}}$$

$$Q_{\text{вх}} = 2585805 + 381935 + 165273 + 785550 + 768548 = 4687111 \text{ кДж/ч}.$$

Общее количество теплоты, поступающей в реактор:

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{вх}}$$

$$Q_{\text{пр}} = 26451900 + 4687111 = 31139011 \text{ кДж/ч}.$$

Продукты реакции уходят с температурой 40°C (313 К). Теплоемкости веществ, покидающих реактор с данной температурой:

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

$$C_{\text{метанол}} = 2,669 \text{ кДж/кг}\cdot\text{К};$$

$$C_{\text{и-бутилен}} = 2,463 \text{ кДж/ кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C};$$

$$C_{\text{н-бутилен}} = 2,395 \text{ кДж/кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C};$$

$$C_{\text{и-бутан}} = 2,575 \text{ кДж/кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C};$$

$$C_{\text{н-бутан}} = 2,521 \text{ кДж/кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C};$$

$$C_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = 2543 \text{ Дж/ кг}\cdot\text{К};$$

$C_{(\text{CH}_3)_3\text{C-CH=C(CH}_3)_2} = 0,486 \text{ кал/г}\cdot\text{ }^\circ\text{C} = 2033 \text{ Дж/ кг}\cdot\text{ }^\circ\text{C}$ (в интервале температур 0-50°C).

Физическое тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{\text{МТБЭ}} = 2,1 \cdot 8000 \cdot 313 = 5258400 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{метанол}} = 2,669 \cdot 349,66 \cdot 313 = 37329 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{и-бутилен}} = 2,463 \cdot 20,73 \cdot 40 = 2042 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{н-бутилен}} = 2,395 \cdot 2307 \cdot 40 = 221010 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{и-бутан}} = 2,575 \cdot 10495 \cdot 40 = 1080985 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{\text{н-бутан}} = 2,521 \cdot 10495 \cdot 40 = 1058315 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}} = 2,543 \cdot 23,86 \cdot 40 = 4852 \text{ кДж/ч};$$

$$Q_{(\text{CH}_3)_3\text{C-CH=C(CH}_3)_2} = 2,033 \cdot 18,06 \cdot 40 = 2914 \text{ кДж/ч}.$$

Суммарное тепло покидающих реактор веществ:

$$Q_{\text{вых}} = \sum Q_{\text{прод}}$$

$$Q_{\text{вых}} = 5258400 + 37329 + 2042 + 221010 + 1080985 + 1058315 + 4852 + 2914 = 7665847 \text{ кДж/ч}.$$

Потери тепла в реакторе примем равными 5% от общего:

$$Q_{\text{потерь}} = 0,05 \cdot 31139011 = 1556950,55 \text{ кДж/ч.}$$

Тепло, которое необходимо уводить из реактора для поддержания $T_{\text{вых}} = 313 \text{ К}$:

$$Q_{\text{отв}} = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{расх}} - Q_{\text{потерь}}$$

$$Q_{\text{отв}} = 31139011 - 7665847 - 1556950,55 = 21916213,45 \text{ кДж/ч.}$$

Рассчитаем количество теплоносителя (воды), необходимого для отвода избыточного тепла. Примем, что начальная температура воды 25°C , конечная температура 40°C : $G_{\text{тепл}} = Q_{\text{отв}}/C(T_2 - T_1)$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = 21916213,45 / (4,19 \cdot (40 - 25)) = 348706 \text{ кг/ч.}$$

Тепловой баланс процесса представлен в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Тепловой баланс реактора синтеза МТБЭ

Приход, кДж/ч		Расход, кДж/ч	
$Q_{\text{метанол}}$	2585805	$Q_{\text{МТБЭ}}$	5258400
$Q_{\text{и-бутилен}}$	381935	$Q_{\text{метанол}}$	37329
$Q_{\text{н-бутилен}}$	165273	$Q_{\text{и-бутилен}}$	2042
$Q_{\text{и-бутан}}$	785550	$Q_{\text{н-бутилен}}$	221010
$Q_{\text{н-бутан}}$	768548	$Q_{\text{и-бутан}}$	1080985
$Q_{\text{р}}$	26451900	$Q_{\text{н-бутан}}$	1058315
		$Q_{\text{(CH}_3\text{)}_3\text{COH}}$	4852
		$Q_{\text{(CH}_3\text{)}_3\text{C-CH=C(CH}_3\text{)}_2}$	2914
		$Q_{\text{потерь}}$	1556950,55
		$Q_{\text{отв}}$	21916213,45
Итого:	46871111	Итого:	46871111

2.6 Расчет размеров реактора

Расчет ведется по методике [31].

1. Объем катализатора, находящегося в реакторе:

$$V_k = V_c / \omega,$$

где V_c – объемный расход сырья, $\text{м}^3/\text{ч}$;

ω – объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} .

Объем сырья:

$$V_c = V_{\text{метанол}} + V_{\text{ББФ}}$$

$$V_{\text{метанол}} = G_{\text{метанол}} \cdot \rho$$

$$V_{\text{ББФ}} = G_{\text{ББФ}} / \rho$$

$$V_{\text{метанол}} = 3258,5 / 781 = 4,17 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_{\text{ББФ}} = 28480 / 532 = 53,5 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_c = 53,5 + 4,17 = 57,67 \text{ м}^3/\text{ч};$$

$$V_k = 57,67 / 2 = 29 \text{ м}^3.$$

2. Общее число трубок в реакторе:

$$N = V_k / (0,785 \cdot l \cdot d^2),$$

где l – длина трубки, 6 м;

d – внутренний диаметр трубки, 0,1 м.

$$N = 29 / (0,785 \cdot 6 \cdot 0,1^2) = 674 \text{ шт.}$$

3. Число трубок, расположенных по диаметру реактора:

$$n = \frac{4 \cdot N - 1}{3}$$

$$n = \frac{4 \cdot 674 - 1}{3} = 28 \text{ шт}$$

4. Диаметр реактора

$$D = (n + 1) \cdot b,$$

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

$$D = (28 + 1) \cdot 0,15 = 4,3 \text{ м}$$

Высота реактора (исходя из рекомендаций в работах [27,28,29]):

$$H = D \cdot 1,8$$

$$H = 4,3 \cdot 1,8 \approx 8 \text{ м}$$

3 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

Все решения, принимаемые в данной дипломной работе, направлены на увеличение эффективности работы установки получения МТБЭ.

Предлагаемая технологическая схема оформления процесса позволяет исключить из процесса узел экстракции отработанной фракции C_4 , что позволяет значительно снизить энергозатраты и металлоемкость процесса. При этом, предлагаемое решение не уменьшает выхода целевого продукта.

В качестве катализатора синтеза МТБЭ предложен более селективный катализатор Amberlyst 36, нежели ему предшествующий Amberlyst 15. Его использование позволяет:

- повысить конверсию процесса на 3-5%;
- увеличить срок службы катализатора на 20-40%;
- повысить производительность реактора на 10-20%;
- снизить рабочую температуру на 5°C.

Эти данные говорят о том, что применение данного катализатора не только увеличит селективность процесса по основной реакции и выход целевого продукта, но и снизит энергозатраты на осуществление реакции метанола с изобутиленом.

Модернизированная конструкция реактора путем установления в нем фильтрующих элементов позволит:

- сократить потери катализатора;
- более эффективно использовать катализатор;
- увеличить конверсию на 1%;
- эффективно очистить реакционную массу от катализаторной пыли.

Таким образом, предлагаемые решения данной работы позволят более эффективно использовать сырье и катализатор процесса, увеличить выход

целевого продукта и срок службы катализатора, а также снизить энергозатраты, металлоемкость и затраты на обслуживание и ремонт основного технологического оборудования.

Следовательно, оптимизация технологической схемы, использование усовершенствованного катализатора и модернизация конструкции реактора синтеза МТБЭ экономически оправданы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе было затронуто и обозначено несколько направлений по совершенствованию технологии синтеза МТБЭ. В данной работе поставлена задача, основные результаты и подходы к решению которой состоят в следующем:

1. Исследован процесс синтеза МТБЭ: физико-химические основы процесса, химизм и механизм каталитической реакции, существующие технология и оборудование для осуществления процесса, катализаторы;

2. Выявлены недостатки существующей технологии синтеза МТБЭ, в том числе: конструкция реактора, используемый катализатор, технологическое оформление процесса;

3. Отмечены недостатки конструкции реактора синтеза МТБЭ, а именно отсутствие фильтрующих элементов, наличие которых позволит очищать реакционную массу от катализаторной пыли на выходе из реактора, тем самым продлить срок службы катализатора и снизить его потери. Предложено несколько вариантов установки фильтрующих элементов внутри реактора;

4. Предложено и обосновано использование в качестве катализатора сульфокатионит Amberlyst 36, что позволит повысить конверсию изобутилена, увеличить производительность реактора, снизить рабочую температуру процесса;

5. Предложено и обосновано устранение из технологической схемы отдельного экстрактора. Вместо этого экстракция метанола из дистиллята проводится путем подачи водяного пара или воды в выходящий после ректификации поток паров дистиллята. После конденсации водный слой направляют на выделение метанола, а органический – на орошение ректификационной колонны. Предлагаемое решение позволит значительно снизить металлоемкость и энергозатраты процесса;

7. Произведены расчеты материального и теплового балансов реактора. Произведен расчет основных размеров реактора;

6. Предлагаемые в работе решения позволяют увеличить селективность процесса и снизить количество побочных продуктов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адельсон С.В., Вишняков Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1985. - 608 с.
2. Данилов А.М. Присадки и добавки. - М.: Химия, 1996. - 232 с.
3. ОАО НИИ «Ярсинтез» Технология получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) Ярославль, 14с.
4. ГОСТ 2222-95 Метанол технический- введ. 10.10.1995г.- М.: ИПК. Издательство стандартов, 2001г.
5. Голубева И.А., Толстых Л.И. Основы технологии нефтехимического синтеза и производство присадок. Учебное пособие, М. ГАНГ им. И.М Губкина, 1996.- 116 с.
6. ТУ 2174-011-05766801-93. (Титова Н.А. и др. Социально-экономические проблемы НТО. - Ярославль. 1990.- С. -28).
7. ТУ 38-10226-71.
8. ГОСТ 2124-87 Кислота хлорсульфоновая техническая 01.01.1988г. М.: ИПК. Издательство стандартов 1987г.
9. Давидянц А.А., Первушин Н.И. Производство катализаторов крекинга и высокоактивных силикагелей. - М.: Химия, 1972. - 168 с.
10. Патент №2174048 Галимов Ж.Ф., Насырова Л.А., Гибадуллина Х.М., Квитко В.Ж., Амирханов К.Ш. Способ приготовления катализатора для синтеза метил-трет-бутилового эфира. 27.09.2001г.
11. Патент № 2039594 Чернышкова Ф.А. Катализатор для получения метил-трет-бутилового эфира. 20.07.1995г.
12. Патент US 5157162 A. One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-

- butanol using fluorosulfonic acid-modified clay catalyts. John F. Knifton. Texaco Chemical Company. Опубл. 20.10.1992.
13. Патент US 5220078 A. One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-butanol using fluorophosphoric acid-modified zeolite catalyts. John F. Knifton, John R. Sanderson. Texaco Chemical Company. Опубл. 15.06.1993
 14. Патент US 5300697 Аю One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-butanol using hydrogen fluoride-modified zeolite catalyts. John F. Knifton, John R. Sanderson. Texaco Chemical Company. Опубл. 05.04.1994
 15. Патент US 6500992 B1. Synthesis of methyl tertiary butyl ether from methanol and isobutene using aluminum-fluoride-modified zeolite catalyts. Mohammad Ashraf Ali. King Fahd University Of Petroleum & Minerals. Опубл. 31.12.2002.
 16. 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.
 17. Трофимов В.А. Производство метил-трет.алкиловых эфиров. Химия и технология топлив и масел, 1994, № 6.
 18. Интернет ресурс <http://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=581374>.
 19. Интернет ресурс <http://elibrary.ru/item.asp?id=21732640>
 20. Паниди И.С., Трофимов В.А., Производство метилтретбутилового эфира с применением реактора адиабатического типа. - М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002. - 15с.
 21. Патент №2060771 Ворожейкин А.П., Рязанов Ю.И., Ухов Н.И., и др. Способ управления процессом получения метил-трет-бутилового эфира.
 22. Бойко Ю.А., Баклашов К.В. Производство экологически чистой

высокооктановой добавки к бензину. Химия и технология топлив и масел, 2002, № 3, 25с.

23. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф., Современные и перспективные автомобильные бензины. Химия и технология топлив и масел. - М.: 2003, №6. – 20с.
24. Патент РФ 2259992 С1. Способ получения метил-трет-бутилового эфира. ООО «Еврохим-СПб-Трейдинг». Опубл. 24.05.2005.
25. Технологический регламент установки синтеза МТБЭ ООО «Сибур Тольятти».
26. Электронный ресурс www.amberlyst.com
27. Патент РФ 2206385. Реактор синтеза алкил-трет-алкиловых эфиров. Коваленко В.В., Марушак Г.М., Калюта Г.И. и др. Воронежское ОАО «Синтезкаучукпроект». Опубл. 20.06.2003.
28. 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.
29. Патент РФ 2188705. Реактор синтеза алкил-трет-алкиловых эфиров. Коваленко В.В., Головачев А.М., Марушак Г.М. и др. Воронежское ОАО «Синтезкаучукпроект». Опубл. 10.09.2002.
30. Справочник химика, том 1. Под ред. Б. П. Никольского, Л: Химия, 1966г.
31. Рудин М.Г., Смирнов Г.Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. 1984.
32. Голованов А.А., Писарева В.С., Химаныч Е.С. и др. Исследование реакции синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров на основе трет-бутанола

в присутствии сульфокатионита. Башкирский химический журнал, 2010.
Том 17. № 3.