

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии
и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Влияние физико-химических свойств сульфокатионитов на их каталитическую
активность в процессе получения метил-третбутилового эфира

Студент

В.А. Новиков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: «Влияние физико-химических свойств сульфокатионитов на их каталитическую активность в процессе получения метил-третбутилового эфира».

Целью работы является изучение влияния физико-химических свойств сульфокатионитов на производительность реакторного блока синтеза МТБЭ.

Задачи: изучить научно-техническую и патентную литературу по свойствам ионитов, по использованию сульфокатионитов в качестве катализатора в химических реакциях, освоить методики определения физико-химических свойств сульфокатионитов, провести анализ технологии синтеза МТБЭ, исследовать кинетические закономерности реакции синтеза МТБЭ, произвести расчёт реакторного блока синтеза МТБЭ.

Объектом дипломной работы является установка синтеза МТБЭ.

Предметом исследования являются исследования кинетических закономерностей реакции получения МТБЭ в присутствии катализатора - макропористого сульфокатионита, с различным количеством сульфогрупп.

Выпускная квалификационная работа изложена на 80 листах, включает 16 таблиц, 24 рисунка, список из 34 используемых источников. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, трех разделов, заключения, списка используемых источников и двух приложений.

В первом разделе проведен литературный обзор темы «иониты».

Во втором разделе дана общая характеристика получения МТБЭ промышленным путем.

В третьем разделе проведены исследования кинетики реакции синтеза МТБЭ. Рассчитаны активационные параметры и константы скорости.

В четвертом разделе рассчитан реакторный блок установки ИП $\frac{3}{4}$ ООО «Тольяттикаучук».

В заключении приведен вывод о написанной выпускной квалификационной работе.

Abstract

The title of the graduation work is «The effect of physical and chemical properties of sulfocationites on their catalytic activity in the process of methyl-tertbutyl ester synthesis».

The graduation work consists of an explanatory note on 80 pages, an introduction on 1 page, including 24 figures, 16 tables, a list of 34 sources, including 8 sources in a foreign language and two application.

The aim of the work is to give some information about kinetics of the MTBE synthesis reaction with using macroporous sulfocationite Tulsion-8052, to develop a mathematical model and a reliable and simple equation for the rate of the chemical reaction, to calculate the activation parameters of the process and, on their basis, to develop an effective reactor block for Togliattikauchuk LLC.

The object of the graduation work is the MTBE synthesis unit.

The subject of the graduation work is the research of the kinetic regularities of the reaction of obtaining MTBE in the presence of a catalyst - macroporous sulfocationite with a different number of sulfonic groups.

The graduation work may be divided into several logically connected parts which are the introduction, the project's general part and a special part with calculations.

The comparison of numerical results confirms that with the decrease in the total static exchange capacity (PSOE), the activity of the catalyst per 1 mole of active groups decreases.

The efficiency of the decisions made is given ground. Nevertheless, more experimental data are required. The technology used corresponds to safety regulations. The work is of interest for wide circle of readers.

Содержание

Введение.....	5
1 Общие сведения об ионитах.....	6
1.1 Иониты с точки зрения химии полимеров.....	9
1.2 Применение и использование ионитов как катализаторов.....	12
2 Стехиометрия, химизм и механизм процесса получения МТБЭ.....	16
2.1 Промышленные процессы получения МТБЭ.....	20
2.2 Катализаторы.....	21
3 Исследование физико-химических свойств сульфокатионитов в H ⁺ форме.	24
3.1 Методика проведения синтеза МТБЭ	27
3.2 Исследование кинетических закономерностей реакции синтеза МТБЭ.	27
3.3 Обработка экспериментальных данных.....	29
3.4 Разработка математического уравнения скорости реакции синтеза МТБЭ.....	34
3.5 Расчёт константы скорости реакции синтеза МТБЭ.....	38
3.6 Расчёт активационных параметров.....	48
4 Технологический расчет реакторного блока синтеза МТБЭ.....	52
4.1 Описание процесса получения МТБЭ ООО «Тольяттикаучук».....	52
4.2 Материальный баланс установки	54
4.3 Расчет реакторного блока	63
Заключение.....	76
Список используемых источников.....	78
Приложение А Графики зависимости.....	80
Приложение Б Установка синтеза МТБЭ на ИП ¾ ООО «Тольяттикаучук»...	83

Введение

Метил-третбутиловый эфир является простым эфиром (МТБЭ), высокооктановой добавкой к моторному топливу, повышающей октановое число бензинов. Общемировое потребление, которого больше 20 миллионов тонн в год. Не токсичен. МТБЭ экологически чистый компонент бензинов, улучшает экологичность топлив и выбросов в атмосферу при сгорании. Потребление МТБЭ в России более 1 млн. тонн в год.

С ростом потребления МТБЭ, увеличивается и его спрос, что заставляет химическую промышленность увеличивать объёмы синтеза, различными путями: увеличением производственных мощностей, открытие новых площадок и установок, смена катализаторов процесса на более активные.

МТБЭ – растворяется в этаноле, без цвета, с запахом эфира, плохо растворим в воде до 4,6% при 20°C образует азеотропные смеси с метанолом, водой. При нагреве свыше 460°C, а также при нагревании с катализаторами разлагается на метанол и изобутилен [4].

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

На производстве МТБЭ на ООО «Тольяттикаучук» использовались четыре вида катализаторов [1]:

- мелкозернистый сульфокатионитный КУ-23;
- Амберлист 15WET;
- Тулсион Т- 62 MP WET;
- Тулсион Т- 8052 MP WET;

Относится к малоопасным продуктам. Угнетающе действует на центральную нервную систему, действие обратимое. Попадание в глаза жидкого продукта вызывает легкое раздражение конъюнктивы [4].

1 Общие сведения об ионитах

Строение вещества определяет его возможность к обмену ионами. Каркас любого ионита имеет положительный или отрицательный заряд. В процессе обмена он заменяется на противоположный, который подвижен внутри каркаса и может заменять одни ионы на противоположно заряженные. В случае катионита называется полианионом, а анионита – поликатион [6].

Ионит проявляет «губчатое» свойство: при погружении в раствор, противоположные ионы покидают губку и переходят в него только при присутствии иных ионов, что происходит для компенсации зарядов каркаса [6].

Зерно катионита изображено на рисунке 1 (слева – начальное состояние, справа – равновесное состояние) насыщенного противоположными ионами А помещают в раствор, содержащий противоположные ионы В (слева). В результате ионного обмена посредством диффузии между ионитом и раствором (справа), последние содержат ионы А и В в определенных количественных соотношениях (здесь 1:1 и 2:1). Число противоположных зарядов в ионите должно всегда удовлетворять условию электронейтральности [6].

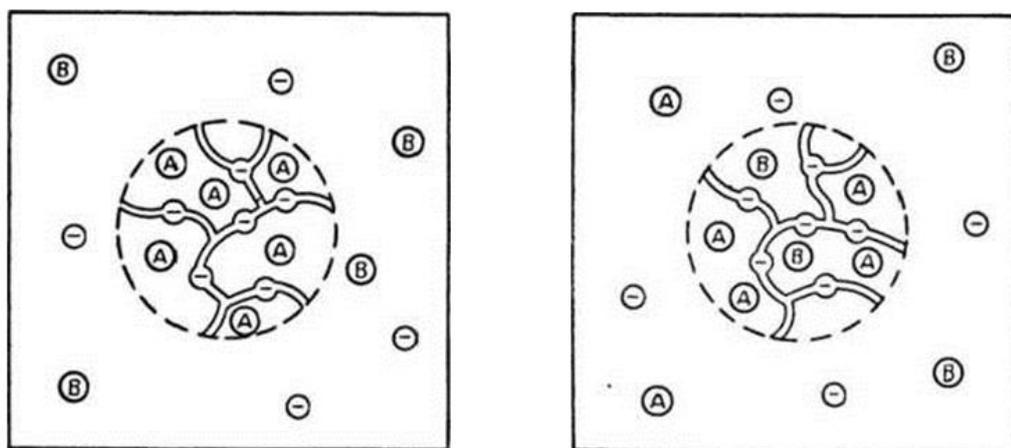


Рисунок 1 – Схема обмена ионами между ионитом и раствором [6]

Виды ионитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Виды ионитов [10]

Иониты	
Катиониты	Аниониты
$2NaX + CaCl_2 = CaX_2 + 2NaCl$	$2XCl + Na_2SO_4 = X_2SO_4 + 2NaCl$
Способны к катионному обмену, сорбенты, содержат кислотные группы	Способны к анионному обмену, сорбенты, содержат основные группы
Амфолиты	
Амфотерные иониты – в зависимости от pH раствора дислоцируют как кислотные или как основные иониты.	

Способность ионитов к замещению определяет ПСОЕ – полная статическая обменная ёмкость. На основе константы, которая определяет плотность заряда каркаса и не зависит от природы противоионов, происходит ионообменный процесс, при котором: ионы А в растворе вытесняют противоионы В, уступая им в ионите, при этом установится ионообменное равновесие [6].

Обычно в поры ионитов попадает растворитель с какой-то частью растворенного вещества, при этом происходит распределение растворенного вещества между раствором и жидкостью, содержащейся в порах [6].

Содержание противоионов в ионите определяется содержанием коионов, подвижных ионов. ПСОЕ справедлив для ионитов, свободных от коионов [6].

Полости внутри каркаса называют «порами». Их геометрическая форма напоминает радиомачту, трехмерного построения и беспорядочного характера, чья модель показывает, что емкость не зависит от природы противоионов. Причиной этого является свойство электронейтральности. Ионный обмен основан на статическом распределении противоионов между ионитом и раствором, в котором не участвует вещество каркаса и ионит. На основе этого справедливы реакции (1), (2) [6]:



Эта модель представления кинетики ионного обмена, что является

диффузионным процессом, скорость которого зависит от передвижения противоионов, а на кинетику влияют электрические силы, воздействующие на поток ионов [6].

Ионный обмен – химический процесс, который противопоставлен адсорбции – физическому процессу. Стехиометрическое замещение в процессе адсорбции отсутствует [8].

Адсорбент связывает адсорбирующее вещество, при этом достижимо равновесие. Тепловой эффект процесса адсорбции находится в области 1 ккал/моль [3].

Отклонения от равновесия при статистическом распределении различных сортов между ионитом и раствором при электронейтральности, не выполняется по следующим причинам:

- Сила электростатического взаимодействия каркаса и разных сортов противоионов не равна.
- Проявление сторонних сил взаимодействия между ионом и средой.
- Несовпадение размеров противоионов и пор ионитов.

Поглощение противоионов различных сортов определяет селективность ионитов, следует рассмотреть количественную часть этого вопроса.

При набухании иониты приобретают хорошую электропроводимость, за счёт содержания в них подвижных противоионов, чье число всегда больше, чем число коионов.

Иониты выступают донорами ионов, причем каталитическая реакция может протекать как на поверхности, так и в порах ионита ввиду наличия в порах ионогенных групп [6].

1.1 Иониты с точки зрения химии полимеров

Полимеризация – это объединение в длинные цепочки одинаковых или различных молекул простых химических веществ, которые способны к образованию полимеров.

Они образуются в случае возбуждения двух свободных связей, что образуют с соседями цепь. Две связи получают после действия катализатора или физического воздействия и соединяются друг с другом и составляют линейную молекулу полистирола, изображённую на рисунке 2 [15].

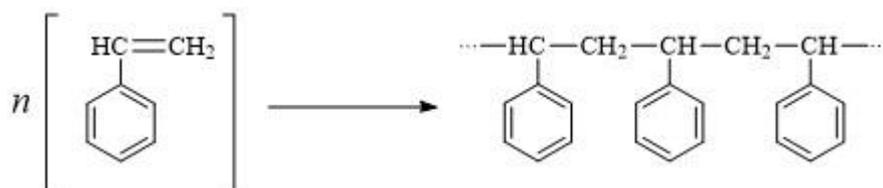


Рисунок 2 – Полимеризация стирола

Аналогичным способом образуется капрон – поликапролактам, изображённый на рисунке 3.

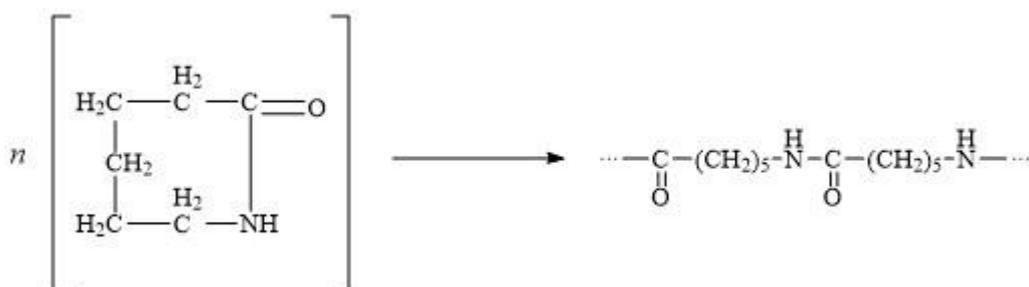


Рисунок 3 – Полимеризация капролактама

Химические соединения могут содержать от двух и более активных групп (молекулярные группировки), которые могут взаимодействовать с другими молекулами, аналогично образуя цепочки. Например, полиамид. Простые исходные соединения, образующие цепи называют мономерами, а молекулы, состоящие из сотен молекул мономеров называют олигомерами; содержащие 1000-100000 мономеров – макромолекулами, а вещества - высокомолекулярными соединениями [15].

Для большинства полимеров характерно свойство гибкости из-за длинных цепочек и способности к повороту относительно друг друга, при сохранении угла валентности. Причина данного явления имеет физическое происхождение – в цилиндрической симметрии облака одной ковалентной связью —С—С—. Из-за этого молекулы гибкие и имеют форму клубка или глобула. При их распутывании проявляется свойство эластичности.

Макропористые структуры – полимерные тела.

Полимеры и их молекулы при взаимодействии образуют трехмерную пространственную сетку (структуру), этот процесс называют сшиванием или вулканизацией (при использовании в технологии резины). Соединяться могут активные группы или макромолекулы с неспаренными двойными связями, способными к участию в реакции [15].

Олигомеры или момеры, вводимые в смесь для связывания длинных цепей из молекул, называют мостикообразователями. Такие молекулы полуфункциональны, т.е. должны содержать более двух активных групп [15].

Например, дивинилбензол – сшивающее вещество, используемое в синтезе ионообменных полимеров. При полимеризации стирола изображённого на рисунке 4 и дивинилбензола изображённого на рисунке 5 образуется сополимер, звено которого изображено на рисунке 6.

Механизмы образования полимеров и полимерных тел делятся на две группы [15]: Поликонденсация – реакции между молекулами с выделением низкомолекулярных продуктов реакции. Полимеризация – реакции объединения молекул без выделения низкомолекулярных продуктов.

Олигомеры или мономеры, вводимые в смесь для связывания длинных цепей из молекул, называют мостикообразователями. Такие молекулы полуфункциональны, т.е. должны содержать более двух активных групп.

Например, дивинилбензол – сшивающее вещество, используемое в синтезе ионообменных полимеров. При полимеризации стирола изображённого на рисунке 4 и дивинилбензола изображённого на рисунке 5 образуется сополимер, звено которого изображено на рисунке 6 [15].

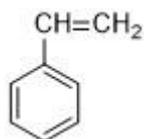


Рисунок 4 – Структурная формула стирола

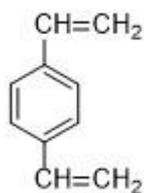


Рисунок 5 – Структурная формула дивинилбензола

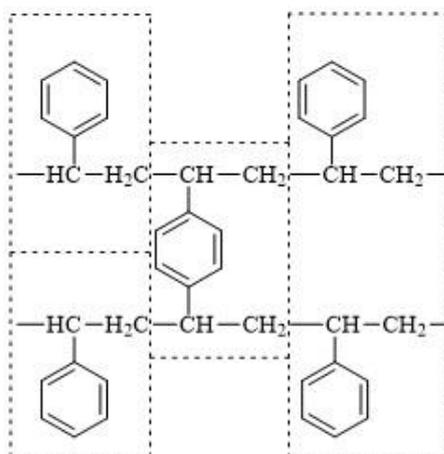


Рисунок 6 – Структурная формула звена сополимера стирола и дивинилбензола

Данная цепная структура может достраиваться и развиваться бесконечно. Длина цепи ограничена только наличием реактивов для продолжения реакции. В результате будет получен единый макрополимер – блок – тело, являющееся одной большой молекулой. Такую молекулу называют полимерным телом или полимероидом [15].

1.2 Применение и использование ионитов как катализаторов

Благодаря ионитам химические процессы можно производить в промышленных масштабах, используя непрерывный метод синтеза.

Например, на ООО «Тольяттикаучук» установке ИП №3/4 получают метил-третбутиловый эфир, где в синтезе используется макропористый сульфокатионит Тулсион-8052 в качестве катализатора.

С присутствием ионитов как катализаторов химических процессов осуществляются различные органические реакции [19], [25]:

- Гидролиза.
- Гидратации.
- Элиминирования.
- Синтеза сложных эфиров
- Алкилирования.
- Полимеризации и изомеризации.
- Конденсации.

Краткая характеристика сульфокатионита Тулсион-8052

TULSION®T-8052 MPWET - Сильнокислотный макропористый катионит, катализатор, обладает высокой обменной емкостью, в сочетании с исключительной физической и химической стабильностью. Функциональная группа: сульфогруппа. Поставляется во влажной форме в виде сферических гранул. Ионная форма поставки: водородная [14].

Характеристики катализатора:

- Бренд: 8052 (TULSION®T-MP WET)

- Страна производитель: Индия.

Структурная формула Тулсион-8052 изображена на рисунке 7.

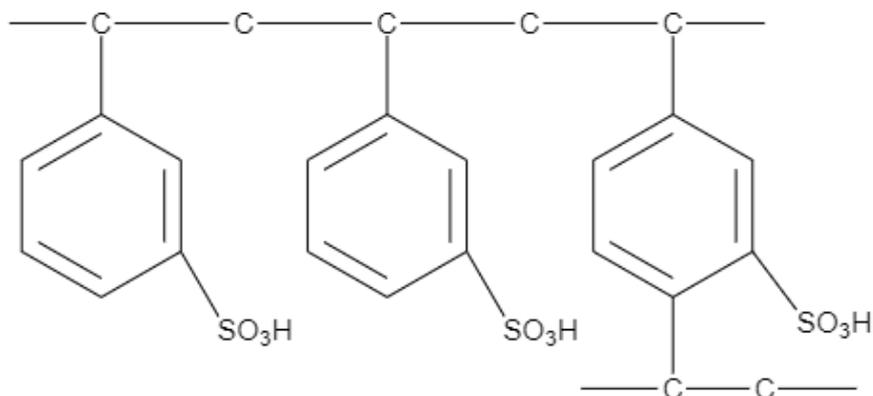


Рисунок 7 – Структурная формула сульфокатионита Тулсион-8052

T-8052 MPWET - специально разработанный гетерогенный катализатор, обладает высокой обменной емкостью, структура матрицы с увеличенным диаметром пор содействует кинетики адсорбции и десорбции, ускоряет процесс каталитической активности, используется в полярных и неполярных средах. Отличается высокой механической прочностью, сопротивляемостью к истиранию, стойкостью к высоким температурным режимам, окислителям и растворителям [20].

Кинетика этерификации пропионовой кислоты n-амиловым спиртом в присутствии катионообменных смол.

Для ускорения скорости реакции в жидкофазной этерификации всегда используются катализаторы. Хотя существует много твердых кислотных катализаторов, наиболее часто используются ионообменные смолы, которые доказали свою эффективность в жидкофазной этерификации. Типичными смоляными катализаторами являются сульфокислоты, закрепленные на полимерных носителях, например, полистирол, сшитый с дивинилбензолом доказали свою полезность как с точки зрения катализа, так и с инженерной. Их

потенциал обеспечения одинаково хорошей производительности как в полярных, так и в неполярных реакционных средах при низкой концентрации реагентов сделал их привлекательными кандидатами для многих кислотных катализируемых реакций [28], [29].

Кинетика каталитической этерификации уксусной кислоты и амилового спирта над Dowex.

Реактивная дистилляция является привлекательным методом для повышения эффективности процесса. Эта техника уже была применена на химических заводах для синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), этилацетата, кумола, этилбензола и др. Для разработки технологического процесса необходима надежная модель, позволяющая точно представить кинетическое поведение таких реагирующих систем. В последнее десятилетие в соответствующих кинетических исследованиях особое внимание уделялось либо этерификации, либо этерификации, например, синтезу МТБЭ, трет-амилметилового эфира (ТАМЭ), трет-амилового этилового эфира (ТАЭЭ), этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ), метилацетата, этилацетата и амилацетата. Кислотные катионообменные смолы были широко использованы для ускорения реакции, приводящих к гетерогенным реакционным системам

Кинетика этерификации уксусной кислоты 2-Пропанолом: влияние различных кислых катионообменных смол на механизм реакции.

Сложные эфиры, такие как 2-пропилацетат, являются желательными продуктами для различных применений, реакция этерификации проявляется как наиболее жизнеспособный путь для получения этих продуктов с добавленной стоимостью. Каталитическая этерификация, наряду с дистилляцией или совместно с имитируемым реактором с подвижным слоем, также может быть использована при обработке потоков отходов, содержащих кислоту или спирт. Среди широкого спектра доступных катализаторов все большую популярность приобретают катионообменные смолы, так как они экологичны, некоррозионны и обладают хорошей термической

стабильностью. Исследования катионообменной смолы, катализируемой этерификацией кислот первичными спиртами, были широко освещены более ранними исследователями. Однако то же самое не относится к катионообменной катализируемой этерификации кислот вторичными спиртами; очень мало таких исследований можно найти в открытой литературе. Более того, сравнение кинетики этерификации первичных и вторичных спиртов с кислотами, проведенное более ранними исследователями, ясно указывает на существенные различия в кинетике соответствующих реакций. Это является одной из основных причин изучения кинетики этерификации вторичного спирта-2-пропанола с уксусной кислотой [34].

Реакции этерификации уксусной кислоты бутанолом в присутствии ионообменных смол в качестве катализаторов.

Этерификация уксусной кислоты *n*-бутанолом изучалась в присутствии катализаторов ионообменной смолы типа Амберлиста-15 для определения собственной кинетики реакции. Было изучено влияние различных параметров, таких как температура, молярное отношение, загрузка катализатора и размер частиц. Для получения параметров, связанных с внутренней кинетикой, было проведено кинетическое моделирование. Были разработаны модифицированные модели, также была исследована кинетика этерификации побочных реакций. Выражения скорости были бы полезны при проведении имитационных исследований реактивной дистилляции. Экспериментальные данные, полученные для реакции при полном рефлюксе, были успешно подтверждены с использованием разработанного уравнения скорости и расчетных значений кинетических параметров [33].

2 Стехиометрия, химизм и механизм процесса получения МТБЭ

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

Особенностью технологии процесса является использование крупногранулированного формованного катализатора, что совмещает свойства высоких кислотно-каталитических и массообменных насадок с высокими гидродинамическими показателями, и позволяет эффективно решать вопрос конструкции реакционной зоны [24].

Процесс синтеза МТБЭ в присутствии кислотного катализатора осуществляется путём алкилирования метанола изобутиленом по обратимой реакции, изображённой на рисунке 8:

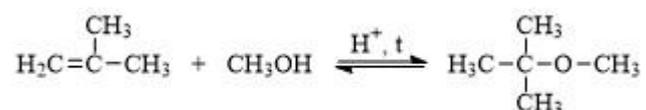


Рисунок 8 – Процесс синтеза МТБЭ [16]

Кроме основной реакции могут протекать побочные реакции.

Димеризации изобутилена, изображена на рисунке 9:

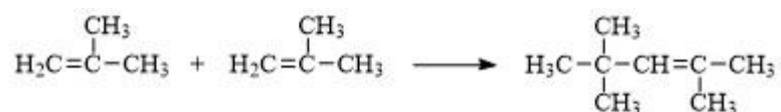


Рисунок 9 – Димеризации изобутилена [16]

Образования триметилкарбинола (ТМК), что изображено на рисунке 10.

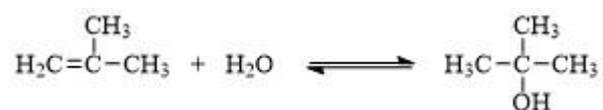


Рисунок 10 – Образование триметилкарбинола (ТМК) [16]

Межмолекулярной дегидратации метанола, изображённой на рисунке 11.

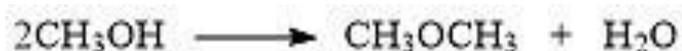


Рисунок 11 – Межмолекулярная дегидратация метанола [16]

Реакции димеризации изобутилена и межмолекулярной дегидратации метанола протекают в незначительной степени [24].

Образование ТМК зависит от содержания воды в исходном сырье, которое не должно превышать 0,05% масс.

В качестве катализатора используются Катионит КУ-23, Амберлист, Тулсион или их аналоги

Реакция взаимодействия олефинов со спиртами является реакцией электрофильного присоединения по кратным связям, механизм которой описывается карбо-ионной теорией, согласно которой каталитически активным центром является протон. Первая стадия взаимодействия протона катализатора с кратной связью олефина, что изображено на рисунке 12:



Рисунок 12 – Стадия № 1 взаимодействия протона и кратной связи олефина

Образующийся карбониевый ион неустойчив из-за дефицита электронов и он должен быть чрезвычайно реакционноспособен к реагентам, которые могут предоставить электронную пару для образования ковалентной связи. Вследствие этого на второй стадии карбониевый ион быстро взаимодействует с нуклеофильным реагентом с образованием продукта реакции [16], [24], что изображено на рисунке 13:

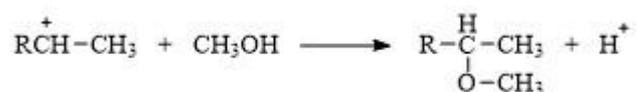


Рисунок 13 – Стадия №2 взаимодействие с образованием продукта реакции

Присоединение, как и при других реакциях этого типа, происходит по правилу Марковникова [24]:

При присоединении протонных кислот или воды к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому углерода.

Процесс синтеза МТБЭ ведется при давлении от 8,0 до 13,0 кгс/см² для перевода компонентов реакционной массы в жидкое состояние при температурном режиме проведения реакции от 20 °С до 80°С [24].

На первой стадии реакция синтеза МТБЭ происходит медленное взаимодействие изобутилена с сольватированным протоном сульфогруппы катализатора, ведущее к образованию карбокатиона, что изображено на рисунке 14:

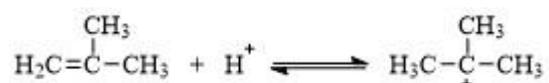


Рисунок 14 – Первая стадия синтеза МТБЭ [2]

Затем карбокатион быстро реагирует с метанолом, образуя метил-трет-бутиловый эфир, что изображено на рисунке 15:

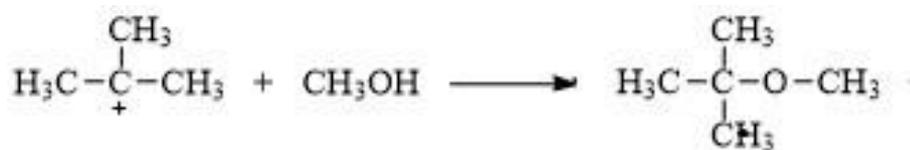


Рисунок 15 – Вторая стадия синтеза МТБЭ [2]

«Реакция синтеза МТБЭ является обратимой и экзотермической, при синтезе одного моля МТБЭ выделяется 10 000 кал тепла (тепловой эффект реакции составляет 41,8 кДж/моль), поэтому низкая температура на выходе из реактора способствует полному превращению исходных реагентов, а повышение температуры сдвигает равновесие реакции влево и уменьшает степень превращения изобутилена и метанола» [24].

«Чтобы одновременно достичь высокой производительности катализатора и высокой степени превращения исходных компонентов при минимальном образовании побочных продуктов, необходимо обеспечить оптимальную температуру синтеза МТБЭ и исключить сильный перегрев реакционной массы, то есть обеспечить эффективный отвод тепла из зоны реакции, что достигается подачей парового конденсата с температурой 40-65°C в межтрубное пространство» [24].

Используются различные приемы для получения наибольших конверсий [24]:

- Снижение температуры в заключительном пространстве реакционной зоны: синтез МТБЭ проводят при температуре не более 77°C [26].
- Увеличение мольного соотношения метанол/изобутилен: мольное соотношение метанол/изобутилен (1,03 – 1,1) :1,0 [24].

Процесс синтеза МТБЭ проводят при повышенном давлении - не более 1,15 МПа, обеспечивающем перевод всех компонентов реакционной массы в жидкое состояние [24].

Дозировку метанола устанавливают в зависимости от исходной С₄ фракции, содержания в ней изобутилена. При этом все количество непрореагировавшего метанола должно удаляться из реакционной смеси ректификацией в виде азеотропа с углеводородами С₄. Расход метанола рассчитывается по формуле (1):

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

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

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

M – молекулярная масса метанола и изобутилена, соответственно (соотношение);

32; 56 – молекулярная масса метанола и изобутилена ($32/56 = 0,571$), соответственно.

2.1 Промышленные процессы получения МТБЭ

С развитием автомобильной техники и выходом России на зарубежные рынки возникает необходимость значительно улучшить технологии и оборудования, основные процессы в комплексе технологических систем выпуска и компаундирования автомобильных бензинов [18].

Известна способность двигателей внутреннего сгорания работать на низших спиртах. Примером является метанол, на котором и по сей день продолжает ездить транспорт. В США широко популярно использование нового топлива *gasohol*, представляющего собой смесь бензина и этанола. В

Италии с целью увеличения ОЧИ в качестве присадки применяют смесь спиртов (от C_1 до C_5), полученную из оксида углерода и водорода [18].

Как правило, кислородсодержащие соединения характеризуются высокими октановыми числами, которые по исследовательскому методу достигают 100. Наибольшей уникальностью среди таких веществ отличается метил-трет-бутиловый эфир (2-метил-2-метоксипропан) $(CH_3)_3COCH_3$, октановое число смешения которого в зависимости от составляющих бензин углеводородов может достигать до 135. Ещё одним достоинством МТБЭ является их схожие с бензином топливные характеристики, а наличие кислорода ещё и увеличивает экономичность двигателя и способствует уменьшению продуктов неполного сгорания в выхлопах [18].

Использование метил-трет-бутилового эфира позволяет сократить расход нефти при выпуске указанного количества товарного автобензина, достичь оптимальных октановых характеристик компонентов продукта [18].

2.2 Катализаторы

На производстве МТБЭ использовались четыре вида катализаторов.

Мелкозернистый сульфокатионитный катализатор КУ-23.

Катализатор Амберлист 15WET.

Катализатор Тулсион Т-62 МР WET.

Катализатор Тулсион Т-8052 МР WET.

На родственных установках применяется катализатор Пьюролайт.

Как показала практика селективность изобутилена при работе на всех видах катализаторах приблизительно одинаковая.

Работе на катализаторе КУ-23 показала, что данный катализатор не подходит для работы на трубчатых реакторах (реактор 106). Дает большой перепад по слою катализатора вследствие его разбухания при большом избытке метанола. Забивает фильтрующие элементы фильтров 106а, 106б. Это приводило к частому выводу реактора в ремонт для замены фильтрующих

элементов (1 раз в неделю). Снижению соотношения метанол – изобутилен, что приводило к снижению конверсии изобутилена. Хотя каталитическая активность у катализатора КУ-23 выше, чем у его аналогов, пришлось от него отказаться. Установка проработала на этом катализаторе 1 год.

Следующий катализатор, который пришел на замену КУ-23, был катализатор Амберлист 15WET. Это катализатор показал себя с наилучшей стороны – практически не давал перепада по слою катализатора. Не забивал фильтрующие элементы. Но был дорогостоящим. Установка проработала на этом катализаторе 13 лет.

В 2014 году был закуплен индийский катализатор Тулсион Т-62 МР WET для промышленных испытаний. Данный катализатор стоил намного дешевле, чем Амберлист 15WET. Промышленные испытания прошли успешно. На этом катализаторе установка проработала 1,5 года, после чего была закуплена другая марка этого катализатора - Тулсион Т-8052 МР WET.

Катализатор Тулсион Т-8052 МР WET имеет высокую каталитическую активность, синтез МТБЭ протекает при меньшей температуре – 30 °С. Это дает возможность регулировать температурный режим по реакторам 106 и увеличить выработку МТБЭ не снижая конверсии.

На данный момент – это наилучший выбор по цене и качеству катализатора.

Применяемые катализаторы – сильноокислотные макропористые катиониты, класса катализаторов, обладают высокой обменной емкостью, в сочетании с исключительной физической и химической стабильностью. Функциональная группа: сульфогруппа. Поставляется во влажной форме в виде сферических гранул. Ионная форма поставки – водородная.

Внешний вид катализатора Тулсион Т - 8052 МР WET изображен на рисунке 16.



Рисунок 16 – Внешний вид катализатора Тулсион Т-8052 МР WET [21]

Применяемые катализаторы – сильнокислотные макропористые катиониты, класса катализаторов, обладают высокой обменной емкостью, в сочетании с исключительной физической и химической стабильностью. Функциональная группа: сульфогруппа. Поставляется во влажной форме в виде сферических гранул. Ионная форма поставки – водородная.

Тулсион Т - 8052 МР WET – являясь специально разработанным гетерогенным катализатором, обладает высокой обменной емкостью, специально разработанная структура матрицы с увеличенным диаметром пор содействует кинетике адсорбции и десорбции, что позволяет ускорить и улучшить процесс каталитической активности, используя в полярных и неполярных средах. Отличается высокой механической прочностью, сопротивляемостью к истиранию, стойкостью к высоким температурным режимам, окислителям и растворителям [12].

Потенциальное воздействие на здоровье:

Кожа – продолжительный или периодический контакт с кожей не вызывает значительных раздражений кожи. Смойте с кожи большим количеством воды, удалите загрязнение с одежды и ботинок.

3 Исследование физико-химических свойств сульфокатионитов в Н⁺ форме

Методика определения полной статической обменной емкости (ПСОЕ) ГОСТ 20255.1-74.

Полную статическую обменную емкость сульфокатионита (Π_M) в миллимолях на грамм (ммоль/г) вычисляли по формуле (2):

$$\Pi_M = \frac{(V \cdot C_1 - K \cdot V_1 \cdot C_2)}{1000 \cdot m_{с.к.}}, \quad (2)$$

где V - объем рабочего раствора, см³;

K - коэффициент, равный отношению объема рабочего раствора, к объему раствора, взятому на титрование;

V_1 - объем раствора, израсходованный на титрование пробы раствора после взаимодействия с сульфокатионитом, см³;

$m_{с.к.}$ - масса навески высушенного сульфокатионита, г;

C_1 и C_2 - концентрации соответственно рабочего раствора и раствора для титрования, моль-экв/л.

За результат испытания принимают среднее значение арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 5 отн. % от наименьшего результата.

Методика определения содержания влаги ГОСТ 20255.1-74

Содержание влаги (X) в процентах вычисляют по формуле (3):

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где m – масса ионита до высушивания, г;

m_1 – масса ионита после высушивания, г.

Методика определения насыпной массы ГОСТ 20255.1-74

Насыпную массу (X_1) в г/см³ вычисляют по формуле (4):

$$X_1 = \frac{m}{V}, \quad (4)$$

где m – масса ионита, г;

V – объём ионита, см³.

Методика определения насыпной плотности ГОСТ 20255.1-74

Плотность ионита в набухшем состоянии (q) в г/ см³ вычисляют по формуле (5):

$$q = \frac{m \cdot q_b}{m + m_1 - m_2}, \quad (5)$$

где m – масса ионита, г;

m_1 – масса пикнометра, заполненного водой, г;

m_2 – масса пикнометра с водой и ионитом, г;

q_b – плотность воды, г/см³.

Методика определения удельного объёма ГОСТ 20255.1-74.

Удельный объём ионита в набухшем состоянии ($V_{уд}$) в см³/г вычисляют по формуле (6):

$$V_{уд} = \frac{V \cdot 100}{m(100 - W)}, \quad (6)$$

где V – объём набухшего ионита, см³;

m – масса ионита, взятого для испытания, г;

W – содержание влаги, %.

«Определение полной статической обменной ёмкости»

Определим ПСОЕ для 3-х объёмов титрования:

$$P_{M1} = \frac{(50 \cdot 0,1 - 5 \cdot 5,85 \cdot 0,096)}{1000 \cdot 0,4789} = 0,0045 \text{ ммоль/грамм}$$

$$P_{M2} = \frac{(50 \cdot 0,1 - 5 \cdot 5,7 \cdot 0,096)}{1000 \cdot 0,4789} = 0,0047 \text{ ммоль/грамм}$$

$$P_{M3} = \frac{(50 \cdot 0,1 - 5 \cdot 5,55 \cdot 0,096)}{1000 \cdot 0,4789} = 0,0049 \text{ ммоль/грамм}$$

Вывод: $P_{M \text{ усред}} = 0,0047$ ммоль/грамм

«Определение содержания влаги»

Вычисли содержание влаги по формуле (3):

$$X = \frac{3,0164\text{г} - 2,5827\text{г}}{3,0164\text{г}} \cdot 100\% = 14,37\%$$

Вывод: содержание влаги до высушивания 14,37%.

«Определение насыпной массы»

Насыпную массу (X_1) в г/см³ вычислил по формуле (4):

$$X_1 = \frac{2,5843\text{г}}{4,6\text{мл}} = 0,5618 \text{ г/мл}$$

Вывод: насыпная масса Тульсион-8052 равна 0,5618 г/мл.

«Определение насыпной плотности»

Плотность ионита в набухшем состоянии (q) в г/см³ вычисляют по формуле (5):

$$q = \frac{2,5843 \cdot 1}{2,5843 + 50,0281 - 44,8984} = 0,335 \text{ г/мл}$$

Вывод: насыпная плотность Тульсион-8052 равна 0,335 г/мл.

«Определение удельного объёма»

Удельный объём ионита в набухшем состоянии ($V_{уд}$) в см³/г вычисляют по формуле (6):

$$V_{уд} = \frac{7,7 \cdot 100}{2,5843(100 - 14,37)} = 3,43 \text{ см}^3/\text{г}$$

Вывод: удельный объём ионита в набухшем состоянии равен 3,43 см³/г

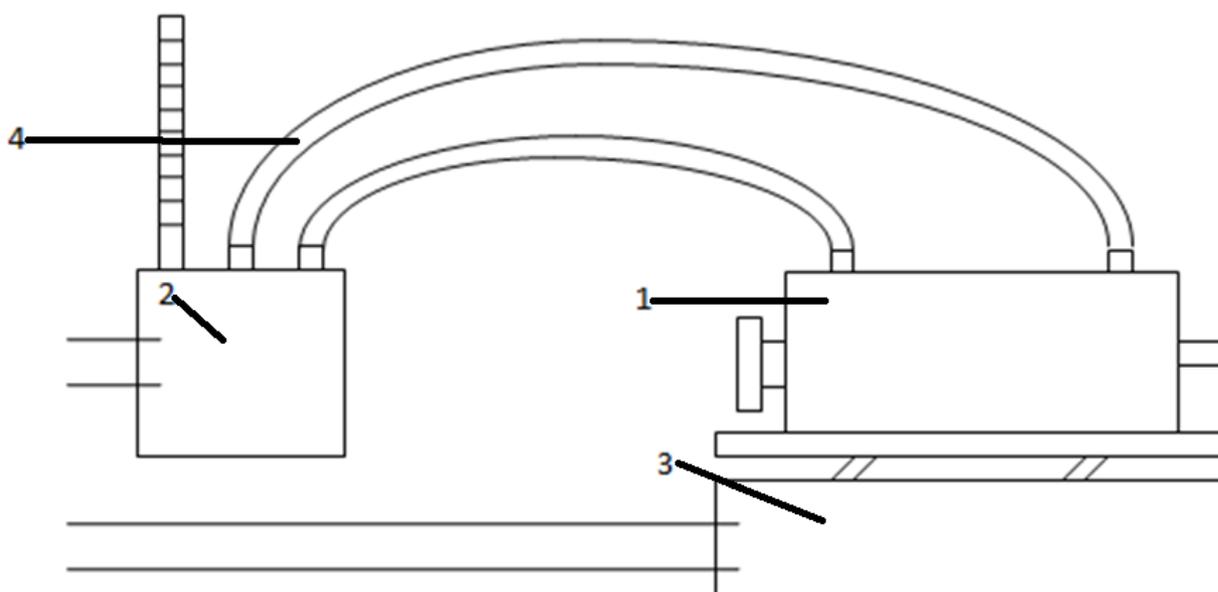
3.1 Методика проведения синтеза МТБЭ

В ходе проведения экспериментов по изучению кинетических закономерностей протекания реакций синтеза эфиров в момент достижения заданного значения температуры реакционной массы и далее через определенные промежутки времени отбирают пробы реакционной массы в специальные, герметично закрытые контейнеры. Отбор проб осуществляют с помощью переходника с иглой, который одной стороной подсоединяют к вентилю, а иглку вставляют в контейнер через резиновую прокладку. Разработанная технология отбора проб позволяет надежно получить представительные образцы реакционной массы для анализа. В опытах с использованием С₄ фракций отбирали также газообразные пробы углеводородов в шприц и сразу проводили анализ состава газохроматографическим методом. Технология отбора проб реакционной массы при термодинамических исследованиях остается такой же, однако количество анализов несколько уменьшается [23].

3.2 Исследование кинетических закономерностей реакции синтеза МТБЭ

Исследование кинетических и термодинамических закономерностей взаимодействия первичных спиртов с реакционноспособными олефинами С₄-С₆ проводили в статических условиях на лабораторной установке периодического действия, схема которой приведена на рисунке 17. Реактор (1) из нержавеющей стали снабжен термостатирующей рубашкой, карманом для термопары или термометра, загрузочным отверстием и игольчатым вентилем.

Температуру реакционной массы поддерживают постоянной с точностью $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ подачей по гибким шлангам (4) теплоносителя из термостата (2) в рубашку реактора. Перемешивание осуществляют на встряхивающем устройстве (3), работающем с частотой 180-200 мин^{-1} . [23].



1 - реактор; 2 - термостат; 3 - встряхивающее устройство; 4 - гибкие шланги

Рисунок 17 – Схема лабораторной установки для синтеза МТБЭ [9]

Перед началом каждого опыта в реактор через загрузочное отверстие вносят точно взвешенные навески катализатора, спирта, соответствующих фракций индивидуальных углеводородов C_5 и/или C_6 . Загрузочное отверстие герметично закрывают при проведении опытов с использованием изобутиленсодержащих C_4 фракций загрузку углеводородов проводят через игольчатый вентиль. Реактор подсоединяют посредством гибкого шланга к баллону с C_4 фракцией и помещают на весы. Необходимое количество углеводородов передавливают из баллона азотом и определяют точную навеску по разнице веса отсоединенного реактора до и после загрузки. Для

более полного перевода всех компонентов реакционной смеси в жидкое состояние создавали азотом в реакторе избыточное давление 0,5 МПа [23].

Загруженный реактор закрепляют на встряхивающем устройстве, подсоединяют к термостату, включают перемешивание и подают теплоноситель с заранее установленной температурой. За начало реакции синтеза эфиров принимали момент достижения реакционной смесью температуры, отличающейся от заданного значения не более чем на 1°C. Установлено, что от подачи теплоносителя до достижения заданного значения температуры реакционной смеси необходимо время выдержки от 4 до 5 минут [23].

3.3 Обработка экспериментальных данных

На базе НТЦ ООО «Тольяттикаучук» был проведён синтез МТБЭ в лабораторных условиях, согласно методике описанной в подразделе 3.1 и 3.2. Исследования проводились с различными образцами катализатора при различной температуре.

Полученные экспериментальные данные обработал, определил массовую концентрацию, степень превращения, построил точечные графики зависимости концентрации от времени, для последующего расчета констант скорости методом наименьших квадратов. Результаты обработки сведены в таблицу 2 (для синтеза при 50°C), таблицу 3 (для синтеза при 60°C), таблицу 4 (для синтеза при 70°C), таблицу 5 (для синтеза при 80°C).

Таблица 2 – Исходные компоненты и обработка результатов эксперимента при 50°С

Наименование катализатора	Номер образца	ПСОЕ, мг-экв/г	Катализатор, г	Метанол, г	ИИФ, г	Суммарная загрузка	Температура, °С	Плотность смеси, г/см ³	Объём смеси, см ³
Тулсион	1	1,915	3,0363	32,2	97,0	129,2	50	0,62540	206,59
Тулсион	2	3,18	2,0091	31,6	105,0	136,6	50	0,57125	239,12
Тулсион	3	4,28	4,04995	27,8	103,0	130,8	50	0,56809	230,24
Тулсион	4	4,61	2,01695	31,8	101,0	132,8	50	0,62431	212,71
Время, мин	С изобутилена, %	X, %	Масса превращенного, г,	Масса оставшегося г.	С, моль/л		In C		
Анализ газовой фазы №1 ПСОЕ=1,915									
0	36,905	-	-	35,7978	3,0943		1,1295		
60	36,118	3,338	1,1949	34,6028	2,9909		1,0955		
120	35,502	5,894	2,1100	33,6878	2,9119		1,0688		
180	34,462	10,100	3,6158	32,1820	2,7817		1,0230		
240	33,629	13,375	4,7878	31,0099	2,6804		0,9859		
300	32,955	15,964	5,7148	30,0829	2,6003		0,9556		
360	32,209	18,770	6,7194	29,0776	2,5134		0,9216		
420	31,684	20,708	7,4131	28,3847	2,4535		0,8975		
Анализ газовой фазы №2 ПСОЕ=3,18									
0	41,598	-	-	43,6779	3,2618		1,1822		
60	40,205	5,60	2,4461	41,2318	3,0791		1,1246		
120	38,906	10,593	4,6266	39,0513	2,9163		1,0703		
180	37,211	16,796	7,3362	36,3417	2,7139		0,9983		
240	35,864	21,492	9,3874	34,2905	2,5608		0,9403		
300	34,729	25,299	11,0500	32,6279	2,4366		0,8906		
360	33,305	29,891	13,0559	30,6220	2,2868		0,8271		
420	32,379	32,774	14,3150	29,3629	2,1928		0,7851		
Анализ газовой фазы №3 ПСОЕ=4,28									
0	42,075	-	-	43,3372	3,3612		1,2122		
5	41,347	2,949	1,2784	42,0588	3,2620		1,1823		
30	39,313	10,817	4,6878	38,6494	2,9976		1,0978		
60	37,981	15,689	6,7992	36,5379	2,8338		1,0416		
90	35,164	25,334	10,9789	32,3582	2,5097		0,9201		
120	32,999	32,195	13,9524	29,3848	2,2790		0,8237		
150	30,571	39,368	17,0611	26,2761	2,0779		0,7313		
180	27,818	46,943	20,3439	22,9932	1,7833		0,5784		
240	22,281	60,532	26,2327	17,1045	1,3266		0,2826		
Анализ газовой фазы №4 ПСОЕ=4,61									
0	38,282	-	-	38,6648	3,2459		1,1773		
60	36,473	7,439	2,8761	35,7887	3,0045		1,1001		
120	34,074	16,673	6,4467	32,2181	2,7047		0,9949		
180	32,154	23,573	9,1225	29,5423	2,4801		0,9082		
240	29,986	30,952	11,9675	26,6973	2,2413		0,8070		
300	27,671	38,322	14,8172	23,8476	2,0020		0,6941		
360	25,082	46,025	17,7955	20,8693	1,7520		0,5607		
420	23,071	51,650	19,9705	18,6943	1,5694		0,4506		

Таблица 3 – Исходные компоненты и обработка результатов эксперимента при 60°C

Наименование катализатора	Номер образца	ПСОЕ, мг-экв/г	Катализатор, г	Метанол, г	ИИФ, г	Суммарная загрузка	Температура, С°	Плотность смеси, г/см ³	Объём смеси, см ³
Тулсион	1	1,915	2,013	31,8	108,0	139,8	60	0,60924	229,47
Тулсион	2	3,18	2,0091	31,7	99,0	130,7	60	0,56139	232,81
Тулсион	3	4,28	2,04395	27,7	100,0	127,7	60	0,55687	229,32
Тулсион	4	4,61	2,01695	31,4	103,0	134,4	60	0,61091	219,99
Время, мин	С изобутилена, %	X, %	Масса превращенного, г,	Масса оставшегося г.	С, моль/л	ln C			
Анализ газовой фазы для образца № 1 ПСОЕ = 1,915									
0	36,859	-	-	39,8077	3,0978	1,1306			
60	35,667	5,027	2,0011	37,8066	2,9421	1,0791			
120	34,416	10,106	4,0229	35,7847	2,7847	1,0241			
180	31,973	19,486	7,7570	32,0507	2,4942	0,9139			
240	32,069	19,130	7,6154	32,1923	2,5052	0,9183			
300	30,757	23,908	9,5174	30,2903	2,3572	0,8574			
360	29,313	28,962	11,5292	28,2785	2,2006	0,7887			
420	28,219	32,656	12,9995	26,8082	2,0862	0,7353			
Анализ газовой фазы образца № 2 ПСОЕ = 3,18									
0	40,921	-	-	40,5118	3,1074	1,1337			
30	39,466	5,873	2,3796	38,1322	2,9248	1,0732			
60	37,715	12,579	5,0958	36,159	2,7165	0,9993			
90	35,808	19,465	7,8855	32,6263	2,5025	0,9172			
120	34,549	23,789	9,6374	30,8744	2,3682	0,8621			
150	32,061	31,869	12,9107	27,6011	2,1171	0,7500			
180	30,946	35,300	14,3008	26,2110	2,0105	0,6983			
140	27,963	43,958	17,8081	22,7037	1,7414	0,5546			
300	29,00	41,031	16,6222	23,8896	1,8324	0,6056			
360	22,090	59,066	23,9285	16,5833	1,2719	0,2405			
Анализ газовой фазы образца № 3 ПСОЕ = 4,28									
0	42,075	-	-	42,075	3,2764	1,1867			
5	41,297	3,149	1,3253	40,7497	3,1732	1,1547			
30	38,515	13,761	5,7900	36,2849	2,8254	1,0386			
60	36,215	11,835	9,1871	32,8879	2,5610	0,9403			
90	33,395	30,973	13,0321	29,0429	2,2616	0,8160			
120	30,461	39,694	16,7014	25,3736	1,9758	0,6809			
150	28,28 I	45,712	19,2334	22,8416	1,7787	0,5758			
180	24,874	54,418	22,8962	19,1788	1,4935	0,4011			
245	19,066	67,568	28,4293	13,6457	1,0626	0,0607			
300	14,493	76,666	32,2570	9,8179	0,7645	-0,2685			
360	10,400	84,020	35,3516	6,7234	0,5236	-0,6470			
420	7,263	89,218	37,5384	4,5366	0,3533	-1,0404			
Анализ газовой фазы образца № 4 ПСОЕ = 4,61									
0	38,592	-	-	39,7498	3,2266	1,1714			
30	36,165	9,852	3,9161	35,8337	2,9087	1,0677			
60	33,527	19,744	7,08482	31,9016	2,5895	0,9514			
90	29,620	33,033	13,1304	26,6194	2,1607	0,7704			
120	27,257	40,377	16,0497	23,7001	1,9238	0,6543			

Продолжение таблицы 3

150	24,493	48,384	19,2326	20,5172	1,6654	0,5100
180	21,244	57,078	22,6884	17,0614	1,3849	0,3256
240	15,931	69,847	27,7639	11,9859	0,9729	-0,0274
300	11,468	79,388	31,5567	8,1931	0,6651	-0,4078
360	8,008	86,148	34,2438	5,5060	0,4469	-0,8054
390	6,659	88,648	35,2375	4,5123	0,3664	-1,0040

Таблица 4 – Исходные компоненты и обработка результатов эксперимента при 70°C

Наименование катализатора	Номер образца	ПСОЕ, мг-экв/г	Катализатор, г	Метанол, г	ИИФ, г	Суммарная загрузка	Т, С°	Плотность смеси, г/см ³	Объём смеси, см ³
Тулсион	1	1,915	2,013	32,2	101,0	133,2	70	0,54545	244,20
Тулсион	2	3,18	1,0059	31,2	108,0	139,2	70	0,59371	234,46
Тулсион	3	4,28	1,01180	27,6	105,0	132,6	70	0,5406	245,28
Тулсион	4	4,61	1,00625	27,9	100	127,9	70	0,54217	235,90
Анализ газовой фазы №1 ПСОЕ=1,915									
0	36,702	-	-	-	37,0690	-	-	2,7107	0,9972
30	35,108	6,693	2,4809	34,5880	-	-	-	2,5293	0,9279
60	34,265	10,101	3,7444	33,3246	-	-	-	2,4369	0,8907
90	32,672	16,309	6,0455	31,0235	-	-	-	2,2686	0,8191
120	31,173	21,888	8,1135	28,9555	-	-	-	2,1174	0,7501
150	29,356	28,436	10,5410	26,5279	-	-	-	1,9399	0,6626
180	28,381	31,656	11,7346	25,3344	-	-	-	1,8526	0,6165
240	25,435	41,170	15,2614	21,8076	-	-	-	1,5947	0,4666
300	22,255	50,631	18,7684	18,3006	-	-	-	1,3382	0,2913
360	19,511	58,194	21,5718	15,4972	-	-	-	1,1332	0,1250
420	17,816	62,613	23,2099	13,8591	-	-	-	1,0134	0,0133
Анализ газовой фазы №2 ПСОЕ=3,18									
0	40,92	-	-	44,1936	-	-	-	3,3659	1,2136
30	37,038	15,068	6,6589	37,5347	-	-	-	2,8588	1,0504
60	35,555	20,344	8,9909	35,2027	-	-	-	2,6811	0,9862
90	33,562	27,065	11,9609	32,2326	-	-	-	2,4549	0,8980
120	31,106	32,812	15,3847	28,8089	-	-	-	2,1942	0,7858
180	29,002	41,022	18,1293	26,0643	-	-	-	1,9851	0,6856
240	25,324	51,0384	2,5557	21,6379	-	-	-	1,6480	0,4995
300	21,706	59,973	26,5041	17,6895	-	-	-	1,3473	0,2981
360	17,738	68,868	30,4351	13,7585	-	-	-	1,0479	0,0467
420	14,667	75,154	33,2265	10,9670	-	-	-	0,8353	-0,1799
Анализ газовой фазы №3 ПСОЕ=4,28									
0	42,075	-	-	44,1787	-	-	-	3,2163	1,1682
5	41,357	2,909	1,2856	42,8931	-	-	-	3,1228	1,1387
30	38,627	13,353	5,8990	38,2797	-	-	-	2,7869	1,0249
60	36,110	22,189	9,8032	34,3755	-	-	-	2,5026	0,9173
90	33,162	31,694	14,0019	30,1767	-	-	-	2,1969	0,7870
120	30,237	40,330	17,8173	26,3614	-	-	-	1,9192	0,6519

Продолжение таблицы 4

150	26,841	49,491	21,8643	22,3144	1,6246	0,4852
180	23,811	56,974	25,1705	19,0082	1,3839	0,3249
300	12,622	80,113	35,3929	8,7858	0,6396	-0,4469
360	9,157	86,113	38,0479	6,1308	0,4463	-0,8067
420	7,668	88,567	39,1276	5,0511	0,3677	-1,0004
Анализ газовой фазы №4 ПСОЕ=4,61						
0	38,903	-	-	38,903	2,9449	1,0800
30	35,554	13,358	5,1966	33,7064	2,5515	0,9366
60	32,061	25,887	10,0708	28,8322	2,1825	0,7804
90	28,505	37,384	14,5437	24,3593	1,8439	0,6118
120	24,876	47,996	18,6718	20,2312	1,5315	0,4262
150	21,272	57,566	22,3948	16,5082	1,2496	0,2220
180	18,033	65,449	25,4615	13,4415	1,0175	0,0173
240	12,366	77,839	30,2816	8,6214	0,6526	-0,4267
300	8,266	85,848	33,3977	5,5053	0,4167	-0,8753
420	4,885	91,934	35,7651	3,1379	0,2375	-1,4375

Таблица 5 – Синтез МТБЭ, исходные компоненты и обработка результатов эксперимента при 80°C

Наименование катализатора	Номер образца	ПСО Е, мг-экв/г	Катализатор, г	Метанол, г	ИИФ, г	Суммарная загрузка	Температура, С°	Плотность смеси, г/см ³	Объем смеси, см ³
Тулсион	1	1,915	1,0040	31,8	100,0	131,8	80	0,52945	248,94
Тулсион	2	3,18	1,0059	31,4	102,0	133,4	80	0,57799	230,80
Тулсион	3	4,28	1,01180	27,8	102,0	129,8	80	0,52466	247,39
Тулсион	4	4,61	1,00625	27,9	107,0	134,9	80	0,5238	257,54
Анализ газовой фазы №1 ПСОЕ=1,915									
0	37,419	-	-	-	37,419	2,6842	0,9873		
30	36,175	5,209	1,9491	35,4699	2,5444	0,9338			
60	33,403	16,116	6,0303	31,3887	2,2516	0,8116			
90	32,746	18,569	6,9483	30,4707	2,1857	0,7819			
120	30,807	25,537	9,5559	27,8631	1,9987	0,6924			
150	29,563	29,806	11,1532	26,2658	1,8841	0,6334			
180	27,439	36,757	13,7539	23,6651	1,6976	0,5292			
240	25,199	43,6588	16,3367	21,0823	1,51,23	0,4136			
300	21,412	54,433	20,3612	17,0507	1,2231	0,2013			
360	20,969	55,626	20,8147	16,6043	1,1911	0,1748			
420	17,596	64,288	24,0559	13,3631	0,9586	-0,422			
Анализ газовой фазы №2 ПСОЕ=3,18									
0	38,663	-	-	39,4363	3,0512	1,1155			
30	35,523	12,596	4,9674	34,4689	2,6669	0,9809			
60	31,607	26,684	10,5232	28,9131	2,2370	0,8051			
90	27,234	40,595	16,0092	23,4271	1,8126	0,5947			
120	23,313	51,772	20,4168	19,0195	1,4716	0,3863			
180	16,437	68,794	27,1299	12,0195	0,9522	-0,0489			
240	12,099	78,164	30,8248	8,6115	0,6663	-0,4060			
300	8,632	85,012	33,5256	5,9107	0,4573	-0,7824			

Продолжение таблицы 5

360	6,779	88,463	34,8867	4,5496	0,3520	-1,0441
420	5,898	90,057	35,5150	3,9213	0,3034	-1,1927
Анализ газовой фазы №3 ПСОЕ=4,28						
0	42,075	-	-	42,9162	3,0978	1,1306
3	40,81	5,079	2,1799	40,7366	2,9405	1,0785
30	35,53	24,138	10,3593	32,5572	2,3500	0,8544
60	29,72	41,790	17,9349	24,9816	1,8032	0,5895
90	24,12	56,234	24,1336	18,7829	1,3558	0,3043
120	18,65	68,444	29,3739	13,5426	0,9775	-0,022
150	14,46	76,728	32,9288	9,9877	0,7209	-0,3272
180	11,57	81,984	35,1846	7,7319	0,5581	-0,5832
210	9,66	85,282	36,6002	6,3163	0,4559	-0,7854
240	8,76	86,784	37,2446	5,6719	0,4094	-0,8930
270	8,22	87,665	27,6228	5,2937	0,3821	-0,9620
300	8,05	87,954	37,7467	5,1698	0,3732	-0,9856
330	8,03	87,986	37,7607	5,1558	0,3722	-0,9883
360	7,93	88,146	37,8290	5,0875	0,3672	-1,0018
Анализ газовой фазы №4 ПСОЕ=4,61						
0	40,655	-	-	44,3039	3,0719	1,1222
60	24,575	52,439	23,2326	21,0712	1,4610	0,0401
90	18,869	66,051	29,2630	15,0409	1,0429	0,0420
120	13,416	77,382	43,2832	10,0207	0,6948	-0,3641
150	9,755	84,221	37,3133	6,9906	0,4847	-0,7242
180	7,643	87,920	38,9520	5,3519	0,3711	-0,9912
240	6,285	90,210	39,9667	4,3372	0,3007	-1,2016
300	6,158	90,421	40,0601	4,2438	0,2843	-1,2231
360	5,831	90,961	40,2994	4,0045	0,2777	-1,2812

Графики зависимости $\ln C$ от T представлены на рисунках Приложений А.1-А.4.

3.4 Разработка математического уравнения скорости реакции синтеза МТБЭ

«Наиболее общий подход к кинетическому описанию процесса состоит в его представлении как системы дифференциальных уравнений для скоростей превращения ключевых веществ данной совокупности элементарных реакций» [11].

«Приведем пример разработки уравнения скорости для реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) при взаимодействии изобутилена с метанолом при повышенной температуре в присутствии кислотного катализатора» [27], что изображено на рисунке 18:



Рисунок 18 – Реакция получения МТБЭ

Данная реакция протекает по двум элементарным стадиям. На первой стадии изобутилен взаимодействует с сольватированным протоном кислотного катализатора с образованием соответствующего карбокатиона, что изображено на рисунке 19 [27]:

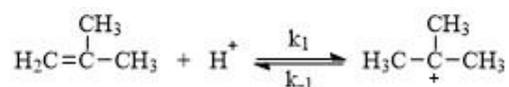


Рисунок 19 – Первая стадия синтеза МТБЭ

На второй элементарной стадии карбокатион реагирует с метанолом, образуя метил-трет-бутиловый эфир и восстанавливая катализатор, что изображено на рисунке 20 [27]:

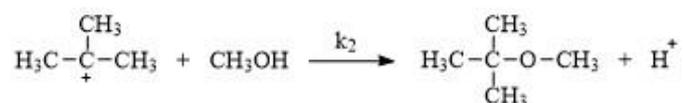


Рисунок 20 – Вторая стадия синтеза МТБЭ

Из первого стехиометрического уравнения реакции синтеза МТБЭ видно, что скорость образования эфира равна скорости расходования изобутилена. Поскольку эфир образуется на второй стадии, то по закону действующих масс скорость реакции можно записать по формуле (7) следующим образом [27]:

$$r = \frac{dC_{\text{эф}}}{dt} = - \frac{dC_{\text{из}}}{dt} = k_2 \cdot [\text{КК}] \cdot C_{\text{мет}} \quad (7)$$

«В последнее уравнение входит концентрация карбокатиона, которую трудно определить обычными методами. В действительности при большинстве неэлементарных реакций по промежуточным комплексам или частицам устанавливается так называемый квазистационарный режим. Он характеризуется тем, что скорость изменения их концентраций ($d[\text{КК}]/dt$) очень мала по сравнению со скоростью самой химической реакции ($dC_{\text{эф}}/dt$, $-dC_{\text{из}}/dt$), иначе время жизни активных частиц или комплексов ничтожно по сравнению с длительностью реакции. В этом случае производные $d[\text{КК}]/dt$ можно приравнять к нулю, найти из полученного алгебраического уравнения квазистационарную концентрацию карбокатиона и подставить её в кинетическое уравнение реакции» [27].

Такой способ построения кинетических уравнений неэлементарных реакций, предложенный Боденштейном и развитый Н.Н.Семеновым, называется методом стационарных концентраций (принцип стационарности Боденштейна-Семенова). Он позволяет исключить из кинетического описания процесса неизвестные концентрации промежуточных комплексов или частиц и получить одно или некоторый минимум дифференциальных уравнений скорости.

В нашем случае карбокатион образуется по первой прямой элементарной реакции и расходуется по первой обратной элементарной реакции и по второй элементарной реакции. Скорость образования карбокатиона, которая равна нулю, можно записать в виде уравнения (8) [27]:

$$\frac{d[\text{КК}]}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{из}} \cdot C_{\text{кат}} - k_{-1} \cdot [\text{КК}] - k_2 \cdot [\text{КК}] \cdot C_{\text{мет}} = 0 \quad (8)$$

Из уравнения (8) найдем уравнение(9):

$$[\text{КК}] = \frac{k_1 \cdot C_{\text{из}} \cdot C_{\text{кат}}}{k - 1 + k_2 \cdot C_{\text{мет}}} \quad (9)$$

Подставим выражение для концентрации карбокатиона в уравнение скорости реакции 7 и получим уравнение (10):

$$r = \frac{dC_{\text{эф}}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{из}}}{d\tau} = k_2 \cdot [\text{КК}] \cdot C_{\text{мет}} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot C_{\text{из}} \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{мет}}}{k - 1 + k_2 \cdot C_{\text{мет}}} \quad (10)$$

Проанализируем полученное уравнение скорости. Может быть два основных случая [29].

Первая стадия является лимитирующей, т.е. её скорость очень мала и тогда можем пренебречь значением k_1 в знаменателе. Уравнение скорости реакции после проведения сокращений примет вид формулы (11):

$$r = \frac{dC_{\text{эф}}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{из}}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{из}} \cdot C_{\text{кат}} \quad (11)$$

Скорость реакции равна скорости первой лимитирующей стадии [29].

Вторая стадия является лимитирующей, т.е. её скорость очень мала и тогда можем пренебречь значением $k_2 \cdot C_{\text{мет}}$ в знаменателе. Уравнение скорости реакции примет следующий вид формулы (12) [27]:

$$r = \frac{dC_{\text{эф}}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{из}}}{d\tau} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot C_{\text{из}} \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{мет}}}{k_1} = k_{\text{наб}} \cdot C_{\text{из}} \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{мет}} \quad (12)$$

Какое кинетическое уравнение из полученных (9) или (10) или (11) является истинным показывает кинетическое исследование данной реакции.

Из литературных данных известно, что лимитирующая стадия №1, уравнение 13 [27]:

$$dC_A/d\tau = k \cdot C_{изб} \quad (13)$$

Разделим переменные и проведем интегрирование левой и правой частей уравнения, получив уравнения (14-16) [27]:

$$k_1 \cdot C_{кат}, \quad (14)$$

$$\frac{dC_A}{C_A} = k \cdot d\tau, \quad (15)$$

$$-\ln C_A = k\tau + \text{const.} \quad (16)$$

Найдем значение const исходя из условия, что при $\tau = 0$ $C_A = C_{A0}$. Тогда получим формулы (17) и (18) [27].

$$-\ln C_A = k\tau + (-\ln C_{A0}), \quad (17)$$

$$-\ln C_A + \ln C_{A0} = k\tau, \quad (18)$$

$$\frac{\ln C_{A0}}{C_A} = k\tau, \quad (17)$$

$$\frac{C_{A0}}{C_A} = \text{EXP}(k\tau), \quad (17)$$

$$C_A = C_{A0} \text{EXP}(-k\tau). \quad (18)$$

Уравнения (13-15) являются линейными вида $y = ax + b$, где $y = -\ln C_A$, $x = \tau$, уравнение (16) является линейным вида $y = ax$, где $y = \ln C_{A0}/C_A$, $x = \tau$. Уравнения (17) являются нелинейными [27].

3.5 Расчёт констант скорости реакции синтеза МТБЭ

Согласно программе, разработанной на кафедре: «Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза» РХТУ им. Д. И. Менделеева по уравнению 34. Данные расчета сведены в таблицы 6, 7, 8, 9, 10.

Таблица 6 – Результаты расчета константы скорости реакции при 50°C

ПСОЕ=1,915 50°C				
№	Переменная	Yэксп	Yрасч.	Yэксп.-Yрасч.
1	0,0000E+00	3,0993E+00	3,0957E+00	3,6386E-03
2	6,0000E+01	2,9909E+00	2,9913E+00	-3,5398E-04
3	1,2000E+02	2,9119E+00	2,8904E+00	2,1532E-02
4	1,8000E+02	2,7817E+00	2,7929E+00	-1,1184E-02
5	2,4000E+02	2,6804E+00	2,6987E+00	-1,8289E-02
6	3,0000E+02	2,6003E+00	2,6077E+00	-7,3700E-03
7	3,6000E+02	2,5134E+00	2,5197E+00	-6,3210E-03
8	4,2000E+02	2,4535E+00	2,4347E+00	1,8762E-02
ПСОЕ=3,18 50°C				
№	Переменная	Yэксп	Yрасч.	Yэксп.-Yрасч.
1	0,0000E+00	3,2618E+00	3,2545E+00	7,2974E-03
2	6,0000E+01	3,0791E+00	3,0714E+00	7,7080E-03
3	1,2000E+02	2,9163E+00	2,8986E+00	1,7716E-02
4	1,8000E+02	2,7139E+00	2,7355E+00	-2,1598E-02
5	2,4000E+02	2,5608E+00	2,5816E+00	-2,0789E-02
6	3,0000E+02	2,4366E+00	2,4363E+00	2,6105E-04
7	3,6000E+02	2,2868E+00	2,2993E+00	-1,2461E-02
8	4,2000E+02	2,1928E+00	2,1699E+00	2,2904E-02
ПСОЕ=4,28 50°C				
№	Переменная	Yэксп	Yрасч.	Yэксп.-Yрасч.
1	0,0000E+00	3,3612E+00	3,3669E+00	-5,7257E-03
2	5,0000E+00	3,2620E+00	3,3111E+00	-4,9079E-02
3	3,0000E+01	2,9976E+00	3,0454E+00	-4,7835E-02
4	6,0000E+01	2,8338E+00	2,7546E+00	7,9158E-02
5	9,0000E+01	2,5097E+00	2,4916E+00	1,8085E-02
6	1,2000E+02	2,2790E+00	2,2537E+00	2,5296E-02
7	1,5000E+02	2,0779E+00	2,0385E+00	3,9391E-02
8	1,8000E+02	1,7833E+00	1,8439E+00	-6,0562E-02
ПСОЕ=4,61 50°C				
№	Переменная	Yэксп	Yрасч.	Yэксп.-Yрасч.
1	1,8000E+02	2,4801E+00	2,5005E+00	-2,0404E-02
2	2,4000E+02	2,2413E+00	2,2263E+00	1,4999E-02
3	3,0000E+02	2,0020E+00	1,9822E+00	1,9833E-02
4	3,6000E+02	1,7520E+00	1,7648E+00	-1,2804E-02
5	4,2000E+02	1,5694E+00	1,5713E+00	-1,8772E-03

Таблица 7 – Результаты расчета константы скорости реакции при 60°C

ПСОЕ=1,915 60°C				
№	Переменная	Yэксп	Yрасч.	Yэксп.-Yрасч.
1	0,0000E+00	3,0978E+00	3,0877E+00	1,0063E-02
2	6,0000E+01	2,9421E+00	2,9192E+00	2,2906E-02
3	1,2000E+02	2,7847E+00	2, 7599E+00	2,4849E-02
4	1,8000E+02	2,4942E+00	2,6092E+00	-1,1501E-01
5	2,4000E+02	2,5052E+00	2,4668E+00	3,8417E-02
6	3,0000E+02	2,3572E+00	2,3321E+00	2,5066E-02
7	3,6000E+02	2,2006E+00	2,2048E+00	-4,2352E-03
8	4,2000E+02	2,0862E+00	2,0845E+00	1,7150E-03
ПСОЕ=3,18 60°C				
№	Переменная	Yэксп	Yрасч.	Yэксп.-Yрасч.
1	0,0000E+00	3,1074E+00	3,0876E+00	1,9805E-02

Продолжение таблицы 7

2	3,0000E+01	2,9248E+00	2,8863E+00	3,8535E-02
3	6,0000E+01	2,7165E+00	2,6981E+00	1,8437E-02
4	9,0000E+01	2,5025E+00	2,5221E+00	-1,9633E-02
5	1,2000E+02	2,3682E+00	2,3577E+00	1,0526E-02
6	1,5000E+02	2,1171E+00	2,2039E+00	-8,6840E-02
7	1,8000E+02	2,0105E+00	2,0602E+00	-4,9729E-02
8	2,4000E+02	1,7414E+00	1,8003E+00	-5,8910E-02
9	3,0000E+02	1,8324E+00	1,5732E+00	2,5922E-01
10	3,6000E+02	1,2719E+00	1,3747E+00	-1,0281E-01
ПСОЕ=4,28 60°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	0,0000E+00	3,2764E+00	3,4335E+00	-1,5707E-01
2	5,0000E+00	3,1732E+00	3,3495E+00	-1,7626E-01
3	3,0000E+01	2,8254E+00	2,9593E+00	-1,3387E-01
4	6,0000E+01	2,5610E+00	2,5506E+00	1,0431E-02
5	9,0000E+01	2,2616E+00	2,1983E+00	6,3289E-02
6	1,2000E+02	1,9758E+00	1,8947E+00	8,1098E-02
7	1,5000E+02	1,7787E+00	1,6330E+00	1,4568E-01
8	1,8000E+02	1,4935E+00	1,4075E+00	8,6012E-02
9	2,4500E+02	1,0626E+00	1,0200E+00	4,2623E-02
10	3,0000E+02	7,6450E-01	7,7670E-01	-1,2198E-02
11	3,6000E+02	5,2360E-01	5,7697E-01	-5,3374E-02
ПСОЕ=4,61 60°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	0,0000E+00	3,2266E+00	3,4697E+00	-2,4309E-01
2	3,0000E+01	2,9087E+00	2,9612E+00	-5,2465E-02
3	6,0000E+01	2,5895E+00	2,5272E+00	6,2333E-02
4	9,0000E+01	2,1607E+00	2,1568E+00	3,9219E-03
5	1,2000E+02	1,9238E+00	1,8407E+00	8,3126E-02
6	1,5000E+02	1,66654E+00	1,5709E+00	9,4501E-02
7	1,8000E+02	1,3849E+00	1,3407E+00	4,4236E-02
8	2,4000E+02	9,7290E-01	9,7648E-01	-3,5785E-03
9	3,0000E+02	6,6510E-01	7,1122E-01	-4,6123E-02

Таблица 8 – Результаты расчета константы скорости реакции при 70°C

ПСОЕ=1,915 70°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	6,0000E+01	2,4369E+00	2,4523E+00	-1,5364E-02
2	9,0000E+01	2,2686E+00	2,2757E+00	-7,0937E-03
3	1,2000E+02	2,1174E+00	2,1118E+00	5,5631E-03
4	1,5000E+02	1,9399E+00	1,9598E+00	-1,9878E-02
5	1,8000E+02	1,8526E+00	1,8187E+00	3,3932E-02
6	2,4000E+02	1,5947E+00	1,5662E+00	2,8502E-02
7	3,0000E+02	1,3382E+00	1,3488E+00	-1,0576E-02
8	3,6000E+02	1,1332E+00	1,1615E+00	-2,8336E-02
9	4,2000E+02	1,0134E+00	1,0003E+00	1,3110E-02
ПСОЕ=3,18 70°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	0,0000E+00	3,3659E+00	3,2820E+00	8,3877E-02
2	3,0000E+01	2,8588E+00	2,9673E+00	-1,0850E-01
3	6,0000E+01	2,6811E+00	2,6828E+00	-1,6586E-03
4	9,0000E+01	2,4549E+00	2,4255E+00	2,9398E-02

Продолжение таблицы 8

5	1,2000E+02	2,1942E+00	2,1929E+00	1,2860E-03
ПСОЕ=4,28 70°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	1,2000E+02	1,9192E+00	1,9084E+00	1,0844E-02
2	1,5000E+02	1,6246E+00	1,6053E+00	1,9323E-02
3	1,8000E+02	1,3839E+00	1,3503E+00	3,3568E-02
4	3,0000E+02	6,3960E-01	6,7609E-01	-3,6487E-02
5	3,6000E+02	4,4630E-01	4,7839E-01	-3,2092E-02
6	4,2000E+02	3,6770E-01	3,3850E-01	2,9195E-02
ПСОЕ=4,61 70°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	1,2000E+02	1,5315E+00	1,5507E+00	-1,9166E-02
2	1,5000E+02	1,2496E+00	1,2474E+00	2,2081E-03
3	1,8000E+02	1,0175E+00	1,0034E+00	1,4069E-02
4	2,4000E+02	6,5260E-01	6,4932E-01	3,2822E-03
5	3,0000E+02	4,1670E-01	4,2017E-01	-3,4718E-03

Таблица 9 – Результаты расчета константы скорости реакции при 80°C

ПСОЕ=1,915 80°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	0,0000E+00	2,6842E+00	2,6777E+00	6,5449E-03
2	3,0000E+01	2,5444E+00	2,4902E+00	5,4166E-02
3	6,0000E+01	2,2516E+00	2,3159E+00	-6,4330E-02
4	9,0000E+01	2,1857E+00	2,1538E+00	3,1872E-02
5	1,2000E+02	1,9987E+00	2,0031E+00	-4,3712E-03
6	1,5000E+02	1,8841E+00	1,8629E+00	2,1233E-02
7	1,8000E+02	1,6976E+00	1,7325E+00	-3,4876E-02
8	2,4000E+02	1,5123E+00	1,4984E+00	1,3864E-02
9	3,0000E+02	1,2231E+00	1,2960E+00	1,3864E-02
10	3,6000E+02	1,1911E+00	1,1209E+00	7,0166E-02
11	4,2000E+02	9,5860E-01	9,6951E-01	-1,0907E-02
ПСОЕ=3,18 80°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	0,0000E+00	3,0512E+00	3,1905E+00	-1,3927E-01
2	3,0000E+01	2,6669E+00	2,6248E+00	4,2135E-02
3	6,0000E+01	2,2370E+00	2,1594E+00	7,7638E-02
4	9,0000E+01	1,8126E+00	1,7765E+00	3,6119E-02
5	1,2000E+02	1,4716E+00	1,4615E+00	1,0111E-02
6	1,8000E+02	9,5220E-01	9,8916E-01	-3,6958E-02
7	2,4000E+02	6,6630E-01	6,6948E-01	-3,1771E-03
8	3,0000E+02	4,5730E-01	4,5311E-01	4,1877E-03
ПСОЕ=4,28 80°C				
№	Переменная	Үэксп	Үрасч.	Үэксп.-Үрасч.
1	0,0000E+00	3,0978E+00	3,1114E+00	-1,3640E-02
2	3,0000E+00	2,9405E+00	3,0234E+00	-8,2903E-02
3	3,0000E+01	2,3500E+00	2,3351E+00	1,4891E-02
4	6,0000E+01	1,8032E+00	1,7525E+00	5,0721E-02
5	9,0000E+01	1,3558E+00	1,3152E+00	4,0580E-02
6	1,2000E+02	9,7750E-01	9,8706E-01	-9,5616E-03
7	1,5000E+02	7,2090E-01	7,4078E-01	-1,9881E-02
8	1,8000E+02	5,5810E-01	5,5595E-01	2,1501E-03
ПСОЕ=4,61 80°C				

Продолжение таблицы 9

№	Переменная	Уэксп	Урасч.	Уэксп.-Урасч.
1	0,0000E+00	3,0719E+00	3,0163E+00	5,5643E-02
2	6,0000E+01	1,4610E+00	1,4740E+00	-1,3008E-02
3	9,0000E+01	1,0429E+00	1,0304E+00	1,2477E-02
4	1,2000E+02	6,9480E-01	7,2033E-01	-2,5529E-02
5	1,5000E+02	4,8470E-01	5,0355E-01	-1,8855E-02
6	1,8000E+02	3,7110E-01	3,5202E-01	1,9084E-02

Таблица 10 – Результаты расчета параметров при различных температурах

Температура = 50°C						
A	SA	SB	S1	S	XY	AB
1,13000159E+00	3,65210538E-03	1,45503361E-05	2,30472568E-04	0,996130	-0,998063	-0,836660
1,18003946E+00	4,68769377E-03	1,86762190E-05	3,34190506E-04	0,997758	-0,998879	-0,836660
1,21400006E+00	1,26121286E-02	1,24630736E-04	2,86367840E-03	0,991741	-0,995862	-0,784369
1,26494513E+00	1,54665878E-02	4,96091035E-05	4,00708195E-04	0,998034	-0,999016	-0,962250
Температура = 60°C						
A	SA	SB	S1	S	XY	AB
1,12743849E+00	1,32850707E-02	5,29289887E-05	2,76578409E-03	0,981156	-0,990533	-0,836660
1,12739248E+00	3,44073038E-02	1,81569517E-04	1,17451728E-02	0,950384	-0,974876	-0,807391
1,23357168E+00	2,82995603E-02	1,56096026E-04	1,30875016E-02	0,991145	-0,995562	-0,772218
1,24406631E+00	2,83851591E-02	1,77754761E-04	1,22407251E-02	0,992137	-0,996061	-0,814092
Температура = 70°C						
A	SA	SB	S1	S	XY	AB
1,04646536E+00	1,06429793E-02	4,36686728E-05	5,37554073E-04	0,997853	-0,998926	-0,875317
1,36205239E+00	3,74376765E-02	1,20081404E-04	1,22539870E-03	0,996746	-0,999168	-0,962250
1,33802648E+00	6,32805466E-02	2,27237143E-04	1,20782858E-03	0,993823	-0,996907	-0,915692
1,30920138E+00	1,75729047E-02	8,43720846E-05	1,97647217E-04	0,999594	-0,999797	-0,950649
Температура = 80°C						
A	SA	SB	S1	S	XY	AB
9,84941439E-01	1,62592000E-02	7,36912255E-05	2,26311603E-03	0,991716	-0,995849	-0,803449
1,16016970E+00	1,75622876E-02	1,09179451E-04	5,00014655E-03	0,998313	-0,999156	-0,792629
1,13508557E+00	1,35420446E-02	1,33833065E-04	1,99854155E-03	0,998827	-0,999414	-0,781975
1,10401664E+00	3,13192155E-02	2,69552889E-04	1,19811962E-03	0,997963	-0,998981	-0,860663

Согласно программному расчету получены следующие данные «В».

Значения «В» представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Значения констант скорости «В»

ПСОЕ/ T	50°C	60°C	70°C	80°C
1,915	-5,88287953	-9,35515866	-2,49089358	-2,42313410
3,18	-9,77643248	-2,24763999	-0,0036056	-6,58375188
4,28	-0,00324895	-4,95425041	-5,76486754	-9,7561699
4,61	-1,93584844	-5,28278696	-0,00729998	-1,0966931

Согласно формуле (19):

$$B = -k_{и} \cdot C_{кат}, \quad (19)$$

где k – константа скорости (В);

$k_{и}$ – истинная константа скорости;

$C_{кат}$ – концентрация катализатора.

Выразим из формулы (19) константу скорости $k_{и}$, формула (20):

$$k_{и} = \frac{-k}{C_{кат}}, \quad (20)$$

Найдем концентрацию катализатора по формуле (21):

$$C_{кат} = \frac{n_{кат}}{V_{реак.смеси}}, \quad (21)$$

где $n_{кат}$ - количество катализатора

$V_{кат}$ - объем реакционной смеси

Найдем количество вещества катализатора по формуле (22):

$$n_{кат} = \frac{m_{кат} \cdot ПСОЕ}{1000}, \quad (22)$$

где m_{kat} - масса катализатора;

ПСОЕ - полная статическая обменная емкость.

Произведем расчет по формулам (20-22) для температур 50, 60, 70, 80°C.

50 градусов

Рассчитаем n_{kat} :

$$n_{\text{kat}_1} = \frac{m_{\text{kat}_1} \cdot \text{ПСОЕ}_1}{1000} = \frac{3,0363 \cdot 1,915}{1000} = 0,00581451 \text{ моль}$$

$$n_{\text{kat}_2} = \frac{m_{\text{kat}_2} \cdot \text{ПСОЕ}_2}{1000} = \frac{2,0091 \cdot 3,18}{1000} = 0,00638894 \text{ моль}$$

$$n_{\text{kat}_3} = \frac{m_{\text{kat}_3} \cdot \text{ПСОЕ}_3}{1000} = \frac{4,04995 \cdot 4,28}{1000} = 0,01733379 \text{ моль}$$

$$n_{\text{kat}_4} = \frac{m_{\text{kat}_4} \cdot \text{ПСОЕ}_4}{1000} = \frac{2,01695 \cdot 4,61}{1000} = 0,00929814 \text{ моль}$$

Рассчитаем C_{kat} :

$$C_{\text{kat}_1} = \frac{n_{\text{kat}_1}}{V_{\text{kat}_1}} = \frac{0,00581451}{0,20659} = 0,02814519 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{kat}_2} = \frac{n_{\text{kat}_2}}{V_{\text{kat}_2}} = \frac{0,00638894}{0,23912} = 0,02671854 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{kat}_3} = \frac{n_{\text{kat}_3}}{V_{\text{kat}_4}} = \frac{0,01733379}{0,23024} = 0,07528573 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{kat}_4} = \frac{n_{\text{kat}_4}}{V_{\text{kat}_4}} = \frac{0,00929814}{0,21271} = 0,04371275 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем $k_{\text{и}}$:

$$k_{\text{и}1} = \frac{-k}{C_{\text{kat}_1}} = \frac{-(-5,88287953 \cdot 0,0001)}{0,02814519} = 0,0209019 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{\text{и}2} = \frac{-k}{C_{\text{kat}_2}} = \frac{-(-9,77643248 \cdot 0,0001)}{0,02671854} = 0,03659044 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{и3} = \frac{-k}{C_{kat_3}} = \frac{-(-0,00324895 \cdot 0,001)}{0,07528573} = 0,04315497 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{и4} = \frac{-k}{C_{kat_4}} = \frac{-(-1,93584844 \cdot 0,001)}{0,04371275} = 0,04428567 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

60 градусов

Рассчитаем n_{kat} :

$$n_{kat_1} = \frac{m_{kat_1} \cdot PCOE_1}{1000} = \frac{2,013 \cdot 1,915}{1000} = 0,0038549 \text{ моль}$$

$$n_{kat_2} = \frac{m_{kat_2} \cdot PCOE_2}{1000} = \frac{2,0091 \cdot 3,18}{1000} = 0,00638894 \text{ моль}$$

$$n_{kat_3} = \frac{m_{kat_3} \cdot PCOE_3}{1000} = \frac{2,04395 \cdot 4,28}{1000} = 0,00874811 \text{ моль}$$

$$n_{kat_4} = \frac{m_{kat_4} \cdot PCOE_4}{1000} = \frac{2,01695 \cdot 4,61}{1000} = 0,00929814 \text{ моль}$$

Рассчитаем C_{kat} :

$$C_{kat_1} = \frac{n_{kat_1}}{V_{kat_1}} = \frac{0,0038549}{0,22947} = 0,01679914585 \text{ моль/л}$$

$$C_{kat_2} = \frac{n_{kat_2}}{V_{kat_2}} = \frac{0,00638894}{0,23281} = 0,02744272153 \text{ моль/л}$$

$$C_{kat_3} = \frac{n_{kat_3}}{V_{kat_3}} = \frac{0,00874811}{0,22932} = 0,03814804639 \text{ моль/л}$$

$$C_{kat_4} = \frac{n_{kat_4}}{V_{kat_4}} = \frac{0,00929814}{0,21999} = 0,04226619391 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем $k_{и}$:

$$k_{и1} = \frac{-k}{C_{kat_1}} = \frac{-(-9,35515866 \cdot 0,0001)}{0,01679914585} = 0,05568829953 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{и2} = \frac{-k}{C_{kat_2}} = \frac{-(-2,24763999 \cdot 0,001)}{0,02744272153} = 0,0819029551 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{и3} = \frac{-k}{C_{kat_3}} = \frac{-(-4,95425041 \cdot 0,001)}{0,03814804639} = 0,12986904648 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{и4} = \frac{-k}{C_{кат4}} = \frac{-(-5,28278696 \cdot 0,001)}{0,04226619391} = 0,12498847119 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

70 градусов

Рассчитаем $n_{кат}$:

$$n_{кат1} = \frac{m_{кат1} \cdot ПСОЕ_1}{1000} = \frac{2,013 \cdot 1,915}{1000} = 0,0038549 \text{ моль}$$

$$n_{кат2} = \frac{m_{кат2} \cdot ПСОЕ_2}{1000} = \frac{1,0059 \cdot 3,18}{1000} = 0,00319876 \text{ моль}$$

$$n_{кат3} = \frac{m_{кат3} \cdot ПСОЕ_3}{1000} = \frac{1,01180 \cdot 4,28}{1000} = 0,0043305 \text{ моль}$$

$$n_{кат4} = \frac{m_{кат4} \cdot ПСОЕ_4}{1000} = \frac{1,00625 \cdot 4,61}{1000} = 0,00463881 \text{ моль}$$

Рассчитаем $C_{кат}$:

$$C_{кат1} = \frac{n_{кат1}}{V_{кат1}} = \frac{0,0038549}{0,24420} = 0,01578581 \text{ моль/л}$$

$$C_{кат2} = \frac{n_{кат2}}{V_{кат2}} = \frac{0,00319876}{0,23446} = 0,0136431 \text{ моль/л}$$

$$C_{кат3} = \frac{n_{кат3}}{V_{кат3}} = \frac{0,0043305}{0,24528} = 0,01765535 \text{ моль/л}$$

$$C_{кат4} = \frac{n_{кат4}}{V_{кат4}} = \frac{0,00463881}{0,23590} = 0,01966432 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем $k_{и}$:

$$k_{и1} = \frac{-k}{C_{кат1}} = \frac{-(-2,49089358 \cdot 0,001)}{0,01578581} = 0,15779321 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{и2} = \frac{-k}{C_{кат2}} = \frac{-(-0,0036056 \cdot 0,001)}{0,0136421} = 0,2642801 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{и3} = \frac{-k}{C_{кат3}} = \frac{-(-5,76486754 \cdot 0,001)}{0,01765535} = 0,32652242 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{и4} = \frac{-k}{C_{кат4}} = \frac{-(-0,00729998 \cdot 0,001)}{0,01966432} = 0,37122976 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

80 градусов

Рассчитаем n_{kat} :

$$n_{\text{kat}_1} = \frac{m_{\text{kat}_1} \cdot \text{ПСОЕ}_1}{1000} = \frac{1,0040 \cdot 1,915}{1000} = 0,00192266 \text{ моль}$$

$$n_{\text{kat}_2} = \frac{m_{\text{kat}_2} \cdot \text{ПСОЕ}_2}{1000} = \frac{1,0059 \cdot 3,18}{1000} = 0,00319876 \text{ моль}$$

$$n_{\text{kat}_3} = \frac{m_{\text{kat}_3} \cdot \text{ПСОЕ}_3}{1000} = \frac{1,01180 \cdot 4,28}{1000} = 0,0043305 \text{ моль}$$

$$n_{\text{kat}_4} = \frac{m_{\text{kat}_4} \cdot \text{ПСОЕ}_4}{1000} = \frac{1,00625 \cdot 4,61}{1000} = 0,00463881 \text{ моль}$$

Рассчитаем C_{kat} :

$$C_{\text{kat}_1} = \frac{n_{\text{kat}_1}}{V_{\text{kat}_1}} = \frac{0,00192266}{0,24894} = 0,00772339 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{kat}_2} = \frac{n_{\text{kat}_2}}{V_{\text{kat}_2}} = \frac{0,00319876}{0,23080} = 0,01385945 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{kat}_3} = \frac{n_{\text{kat}_3}}{V_{\text{kat}_3}} = \frac{0,0043305}{0,24739} = 0,01750477 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{kat}_4} = \frac{n_{\text{kat}_4}}{V_{\text{kat}_4}} = \frac{0,00463881}{0,25754} = 0,01801201 \text{ моль/л}$$

Рассчитаем $k_{\text{и}}$:

$$k_{\text{и}1} = \frac{-k}{C_{\text{kat}_1}} = \frac{-(-2,42313416 \cdot 0,001)}{0,00772339} = 0,31373971 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{\text{и}2} = \frac{-k}{C_{\text{kat}_2}} = \frac{-(-6,58375188 \cdot 0,001)}{0,01385945} = 0,47503702 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{\text{и}3} = \frac{-k}{C_{\text{kat}_3}} = \frac{-(-9,7561699 \cdot 0,001)}{0,01750477} = 0,55734351 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

$$k_{\text{и}4} = \frac{-k}{C_{\text{kat}_4}} = \frac{-(-1,0966931 \cdot 0,01)}{0,01801201} = 0,6088677 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$$

3.6 Расчет активационных параметров

Зависимость k константы скорости от t описывается уравнением Аррениуса (23):

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-\Delta E}{RT}}, \quad (23)$$

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

ΔE – энергия активации, Дж/моль;

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

T – температура, К°.

Константы скорости реакции для образцов с различными ПСОЕ сведены и представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Константы скорости при различной ПСОЕ и температуре

№ образца	ПСОЕ	T	k	lgk
1	1,915	50	0,0209019	-1,679
		60	0,0556883	-1,254
		70	0,15779321	-0,801
		80	0,31373971	-0,503
2	3,18	50	0,03659044	-1,436
		60	0,081902955	-1,086
		70	0,2642801	-0,577
		80	0,47503702	-0,323
3	4,28	50	0,04315497	-1,364
		60	0,129869046	-0,886
		70	0,32652242	-0,486
		80	0,55734351	-0,253
4	4,61	50	0,04428567	-1,353
		60	0,124988471	-0,903
		70	0,37122976	-0,430
		80	0,6088677	-0,215

На рисунках 21 и 22 представлены графики зависимости.

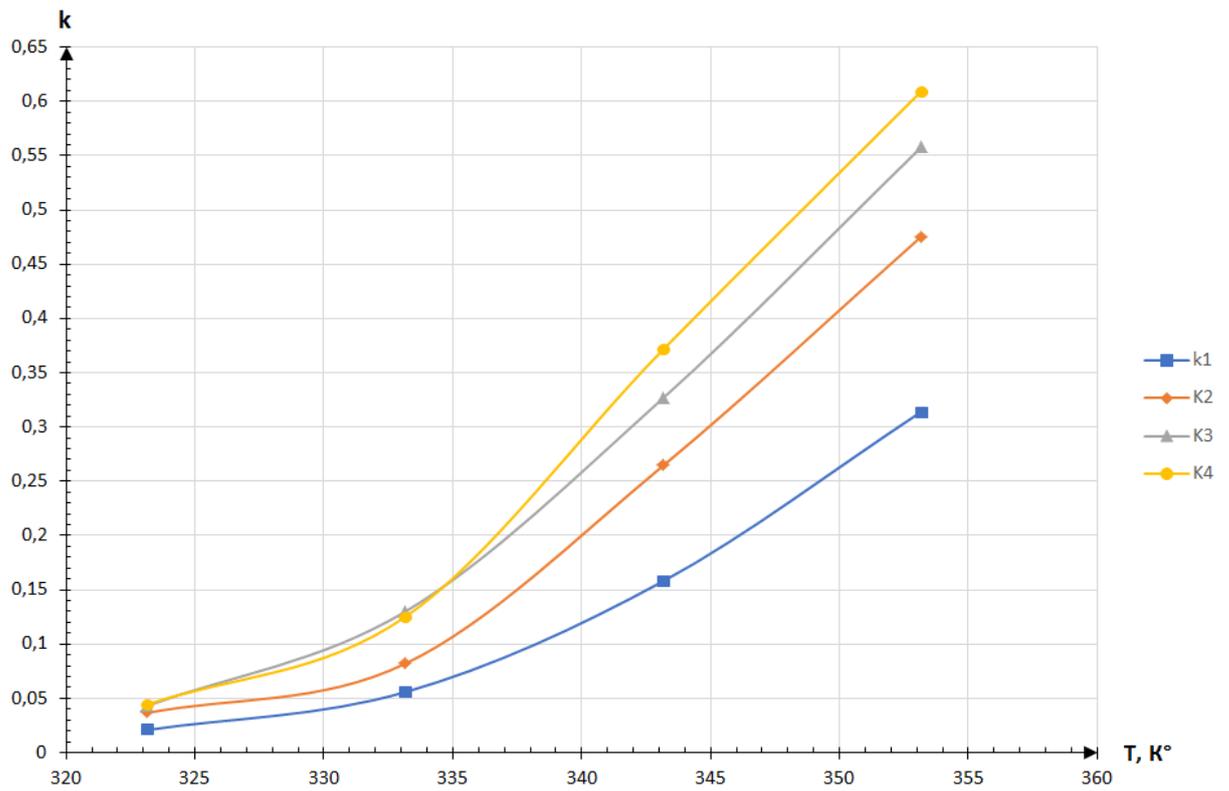


Рисунок 21 – График зависимости k от T

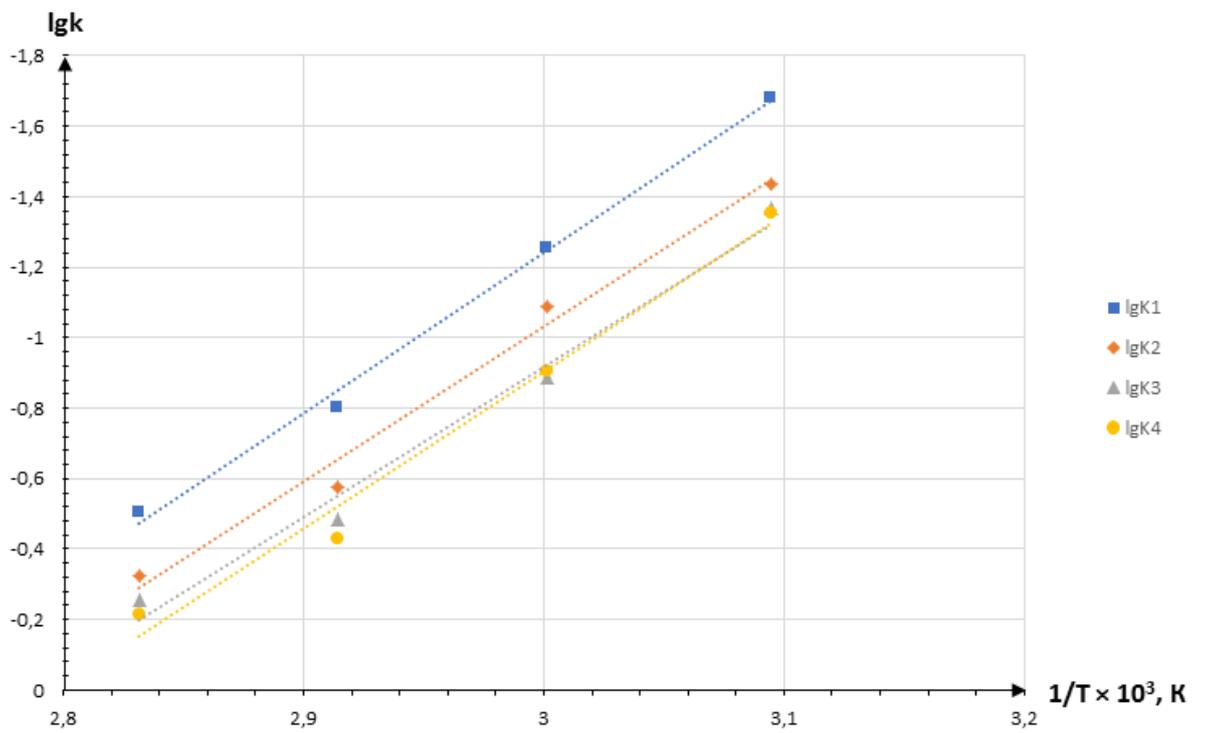


Рисунок 22 – График зависимости $\lg k$ от T

По уравнению (24) методом наименьших квадратов произвели расчет активационных параметров:

$$k = \frac{A \cdot B}{e^{x+273}}, \quad (24)$$

где k – истинная константа скорости, л/моль·мин;

e – экспонента;

A – активационный параметр;

B – активационный параметр;

x – температура, °С.

При расчете использовали запись уравнения (25):

$$k_0 = e^A, \quad (25)$$

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

e – экспонента;

A – активационный параметр.

Энергию активации вывели и рассчитали по формуле (26):

$$B = -\frac{E_a}{R}, \quad (26)$$

где k – истинная константа скорости, л/моль·мин;

E_a – энергия активации;

B – активационный параметр;

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

Рассчитали энергию активации по формуле (26):

$$\Delta E_{1,915} = -B \cdot R = -(-1,04669064 \cdot 10^4) \cdot 8,314 = 87000 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta E_{3,18} = -B \cdot R = -(-1,01136180 \cdot 10^4) \cdot 8,314 = 84000 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta E_{4,28} = -B \cdot R = -(-9,83533241 \cdot 10^3) \cdot 8,314 = 81770 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta E_{4,61} = -B \cdot R = -(-1,02371952 \cdot 10^4) \cdot 8,314 = 85100 \text{ Дж/моль}$$

Рассчитали k_0 по формуле (25):

$$k_0 = 2,718^{28,561} = 2,5269614 \cdot 10^{12}$$

$$k_0 = 2,718^{27,983} = 1,417759 \cdot 10^{12}$$

$$k_0 = 2,718^{27,408} = 0,79782748075 \cdot 10^{12}$$

$$k_0 = 2,718^{28,649} = 2,7593867 \cdot 10^{12}$$

Результаты расчета сведены в таблицу 13.

Таблица 13 – Результаты расчета активационных параметров

№ образца	ПСОЕ	A	B	k_0	ΔE
1	1,915	2,85607313E+01	-1,04669064E+04	2,526914E+12	87000
2	3,18	2,79834200E+01	-1,01136180E+04	1,417759E+12	84000
3	4,28	2,74085069E+01	-9,83533241E+03	0,7978274E+12	81770
4	4,61	2,86498283E+01	-1,02371952E+04	2,7593867E+12	85100

Составлен график зависимости ΔE_a от ПСОЕ на рисунке 23.

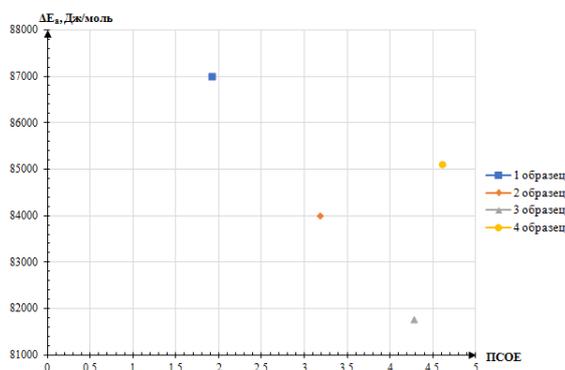


Рисунок 23 – График зависимости ΔE_a от ПСОЕ

Вывод: Влияние содержания ПСОЕ на энергию активации не замечено.

4 Технологический расчет реакторного блока синтеза МТБЭ

4.1 Описание процесса получения МТБЭ ООО «Тольяттикаучук»

Процесс получения МТБЭ состоит из следующих стадий:

- Проведение синтеза эфира в реакторном блоке в присутствии катализатора при повышенной температуре и давлении;
- Разделение реакционной смеси и выделение товарного МТБЭ;
- Отмывка отработанных углеводородов C_4 от метанола и выделение его из водного раствора.

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

Фракция C_4 и метанол смешиваются в смесителе 105а, после чего через подогреватель 105, где шихта нагревается до температуры 20 - 60 °С, поступает в трубчатые реактора Р-106 с объемной скоростью 3 – 5 час⁻¹ [21].

Реакция синтеза МТБЭ идет с выделением тепла, поэтому для поддержания в зоне реакции оптимального температурного режима в межтрубное пространство реактора подают конденсат на охлаждение. Температуру конденсата на входе в реактор поддерживают в пределах 45-65 °С [21].

Процесс синтеза протекает в жидкой фазе. Для перевода всех компонентов реакционной смеси в жидкое состояние реактор Р-106 работает под давлением 8,0 -13,5 кгс/см² [21].

Выходящую из реактора Р-106 реакционную массу подают через рекуператор Т-111, для нагрева кубовым продуктом К-112, в ректификационную колонну К-112, где верхом отгоняют пары C_4 углеводородов, содержащие метанол в виде азеотропной смеси, конденсируют в дефлегматорах Т-114 и собирают в емкости Е-115.

Сконденсированные углеводороды насосом Н-116 частично возвращаются в колонну К-112 в виде флегмы, а избыточное количество направляют на отмывку. Товарный МТБЭ выводят кубом колонны 112 после охлаждения до температуры 40°С последовательно через рекуператор Т-111 и холодильник Т-117 на склад [21]. Схема установки синтеза МТБЭ на ИП ¾ ООО «Гольяттикаучук» представлена на рисунке Б.1 в приложении Б.

Краткая характеристика используемого сырья синтеза МТБЭ сведена в таблицу 14.

Таблица 14 – Краткая характеристика используемого сырья синтеза МТБЭ

Название	Изобутилен	Изобутан	Бутан	Бутилен	Метанол
Молярная масса, г/моль	56,11	58,12	58,12	56,11	32,04
Температура кипения, минус, °С	6,896	11,73	0,5	6,6	64,7
Плотность газа, кг/м ³	1,933	2,0665	2,0665	2,503	2,503
Плотность жидкой фазы, кг/м ³	629	0,5573	0,601	629	791,8
Класс опасности	4	4	4	4	3
ПДКм.р., мг/м ³	100	300	300	300	5
Эмпирическая формула	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	CH ₃ OH

Продукт

МТБЭ – бесцветная жидкость с эфирным запахом, растворим в этаноле, плохо растворим в воде (4,6% при 20 °С); образует азеотропные смеси с метанолом, водой. При нагревании выше 460 °С, а также при нагревании с катализаторами разлагается на метанол и изобутилен [4].

молекулярная масса - 88,15,

Удельный вес - 740 кг/м³,

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

Температура кипения - 55,2°С;

Температура вспышки - минус 27°C;
Температура самовоспламенения - 443°C;
Показатель преломления - $n_{20D} = 1,3689$;
Вязкость динамическая - 387 н·сек/м² при °C;
ПДК м.р., мг/м³ – 100;
Эмпирическая формула - C₅H₁₂O;
Структурная формула - CH₃OC(CH₃)₃.

Относится к малоопасным продуктам. Угнетающе действует на центральную нервную систему, действие обратимое. Попадание в глаза жидкого продукта вызывает легкое раздражение конъюнктивы [4].

4.2 Материальный баланс установки

«Цель материального расчета - определение расхода сырья и вспомогательных материалов для обеспечения заданной производительности по целевому продукту.

Согласно закону сохранения материи, масса веществ, поступающих в какую-либо систему, равна массе веществ, покидающих эту систему, независимо от того, какие физические или химические изменения они претерпевают.

В нефтехимических процессах суммарное количество поступающих на переработку сырья и реагентов равно суммарному количеству полученных продуктов переработки. Для нефтехимических процессов, являющихся чаще всего непрерывными, уравнения материального баланса принято составлять для часового прихода и расхода веществ, формулы 27, 28 и 29» [17]:

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G_{\text{кон}}, \quad (27)$$

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G_{1\text{нач}} + \sum G_{2\text{нач}} + \dots + \sum G_{i\text{нач}}, \quad (28)$$

$$\sum G_{\text{кон}} = \sum G_{1\text{кон}} + \sum G_{2\text{кон}} + \dots + \sum G_{i\text{кон}} \quad (29)$$

где - $\sum G_{\text{нач}}$, $\sum G_{\text{кон}}$ - суммарное количество веществ, поступающих в систему и покидающих ее, соответственно, кг/час.

«Материальный баланс может быть составлен и для отдельных компонентов системы. Так в системах, в которых не происходит химических превращений, например, в процессах ректификации, абсорбции, должен соблюдаться баланс по каждому компоненту, формула 30» [17]:

$$\sum G_{i\text{нач}} \cdot X_{i\text{нач}} = G_{i\text{кон}} \cdot X_{i\text{кон}}; \quad (30)$$

где $G_{i\text{нач}}$, $G_{i\text{кон}}$ - количество i -го компонента в исходном сырье и в потоках, выводимых из системы, соответственно;

$X_{i\text{нач}}$, $X_{i\text{кон}}$ - массовая концентрация компонента в исходном сырье и потоках, выводимых из системы, соответственно.

«В технических расчетах материальный баланс составляют для установки в целом или для отдельного аппарата. В процессе производства нефтехимических продуктов всегда имеются потери. Это могут быть механические потери за счет неплотностей оборудования (насосов, компрессоров, аппаратов и трубопроводов) и технологические потери, связанные с эффективностью на стадии разделения» [17].

«С учетом механических потерь материальный баланс может быть представлен уравнением 31 и 32» [21].

$$\sum G_{\text{нач}} = \sum G'_{\text{кон}} + \sum G_{\text{пот}}, \quad (31)$$

$$G'_{\text{кон}} = G_{\text{кон}} - G_{\text{пот}}, \quad (32)$$

где $G_{\text{пот}}$ - механические потери.

«В уравнении $G_{\text{кон}}$ ' включает и ту часть целевого продукта, которая теряется при извлечении его из продуктов реакции, поскольку ее учитывают в составе побочных продуктов.

При составлении материальных балансов учитывают все производственные потери, вследствие чего количество сырья и реагентов, поступающих на установку, больше, чем это необходимо теоретически для получения заданного количества продукта.

Основные показатели химических процессов

«Массовая доля компонента смеси, формула 33, (для жидких и твердых смесей) - отношение массы компонента, содержащегося в смеси, к общей массе смеси:» [17].

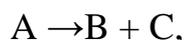
$$w = \frac{m_i}{m}, \quad (33)$$

«Объемная доля компонента смеси, формула 34, (для газовых смесей) - отношение объема компонента, содержащегося в смеси, к общему объему смеси:» [17].

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}, \quad (34)$$

«Конверсия исходного сырья - количество превращенного сырья (или компонента) отнесенное к общему количеству сырья, выраженное в процентах. Конверсия показывает, какая часть от поданного в процесс количества вещества вступила в реакцию» [17].

Рассмотрим простейшую реакцию:



где B - целевой продукт.

«Пусть количество компонента А в сырье равно G_A^H , в продуктах реакции G_A^K (кг/час). Тогда конверсию компонента А (в %) можно выразить по формуле 35 следующим образом:» [17].

$$K = (G_A^H - G_A^K) / G_A^K \cdot 100, \quad (35)$$

«Конверсия характеризует степень превращения сырья в целевые и побочные продукты.

Выход целевого продукта в расчете на израсходованное сырье — количество целевого продукта, отнесенное к израсходованному сырью, выраженное в %» [17].

«Если количество целевого продукта обозначить G_B (кг/ч) выход продукта (ВП) в расчете на израсходованное сырье G_A^K по формуле 36 составит» [17]:

$$ВП = G_B / G_A^K \cdot 100, \quad (36)$$

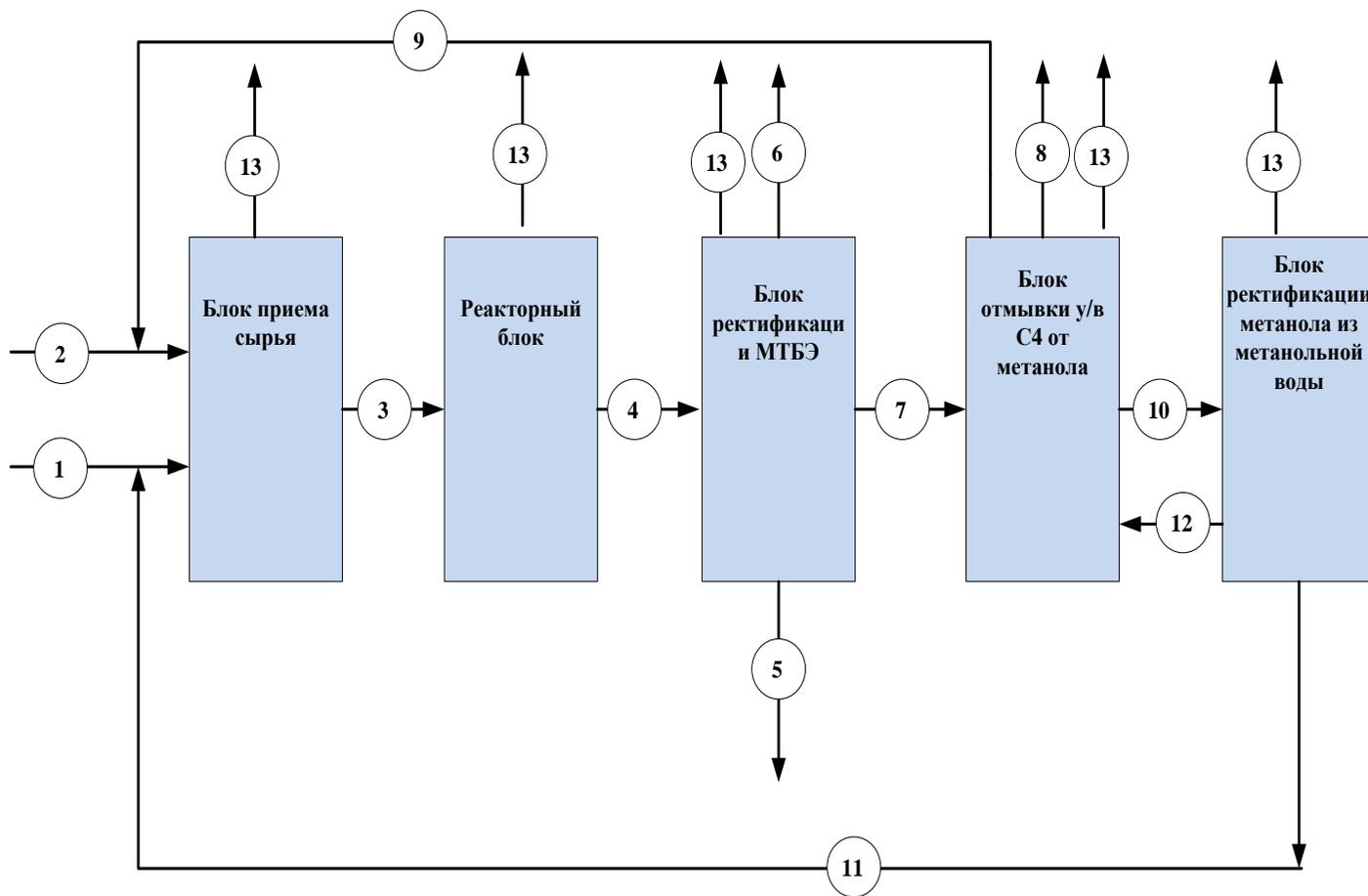
«Выход - отношение количества полученного целевого компонента к общему количеству сырья, поступившего в реакцию.

Расходный коэффициент - расход сырья на получение одной тонны целевого продукта» [17].

Расходный коэффициент рассчитывают на основании:

- стехиометрического расхода сырья на реакцию (или реакций);
- потерь сырья и продуктов (технологических, механических).

На рисунке 24 приведена схема материальных потоков производства МТБЭ.

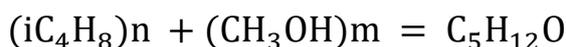


1 – Метанол со склада, 2 – Изобутилен содержащая фракция из Д-1 (Д-1а), 3 – Шихта в реактора № 106, 4 – Реакционная смесь в Колонну №112, 5 – МТБЭ на склад (ИП-20-30), 6 – Отдувки на сжигание, 7 – Фракция С4 + метанол (верх К-112) в Колонну 120, 8 – Отработанная фракция С4 в Д-1 (Д-1а), 9 – Рецикл С4-фракции, 10 – Метанольная вода в К-128/1,2, 11 – Метанол-возврат, 12 – Фузельная вода, 13 – Механические потери

Рисунок 24 - Схема материальных потоков производства МТБЭ

- Расчет расходных коэффициентов для изобутилена, метанола на получение 1 т МТБЭ через стехиометрию.

Расчет молекулярного веса молекулы МТБЭ при неопределенности 1,75 % мольных - это значит, что в 88 молях МТБЭ содержится 63,64% моля изобутилена и 36,36% моля метанола; молекулярный вес изобутилена – 56, метанола – 32.



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

$$\text{весит 88 молей МТБЭ, } 4727,38 \cdot 1000 / 880 = 5372,02 \text{ кг}$$

весит 100 молей МТБЭ, где

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

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

$$X + Y = 1000 \text{ кг}$$

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

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

Расход на 1 тонну МТБЭ составляет:

Расход изобутилена – 636,4 кг,

Расход метанола – 363,6 кг.

Потери в производстве МТБЭ:

Технологические потери:

- потери изобутилена и метанола с отдувками на стадии ректификации МТБЭ (К-112) находятся по формуле (37):

$$П1 = G \cdot \frac{X}{100}, \quad (37)$$

где G- расход отдувок в кг/час;

X - содержание изобутилена, метанола в отдувках, % мас.

- потери изобутилена, метанола с кубовым продуктом на склад находятся по формуле (38):

$$П2 = G \cdot \frac{X}{100}, \quad (38)$$

где G - вывод кубового продукта на склад в кг/час;

X - содержание изобутилена, изопрена в кубовом продукте, % мас.

Механические потери изобутилена, метанола принимаем ~1%.

Сумма потерь изобутилена, метанола, кг/час по формуле (39):

$$П = П1 + П2, \quad (39)$$

Сумма потерь в расчете на одну тонну МТБЭ находится по формуле (40):

$$Пт = \frac{П}{G}, \quad (40)$$

где G - выработка БК в кг/час;

П - сумма потерь.

Расход изобутилена, метанола с учетом технологических потерь на 1 т МТБЭ, кг рассчитывается по формуле (41):

$$P = 1000 + Пт, \quad (41)$$

где 1000 – масса по стехиометрии;

Пт – сумма потерь.

Материальный баланс непрерывного производства рассчитывается на часовую выработку продукта.

«Цель материального расчета - определение расхода сырья и вспомогательных материалов для обеспечения заданной производительности по целевому продукту.

На основе схемы материальных потоков и выполненного материального расчета можно проводить технологические расчеты, определить расходные коэффициенты, необходимые для калькуляции себестоимости получаемого продукта, оценить экономическую эффективность процесса, наметить пути его дальнейшего совершенствования.

Практический материальный баланс учитывает состав исходного сырья и готовой продукции, конверсию, потери сырья и готового продукта на всех стадиях производства» [17].

«Материальный баланс составляется в период стабильной работы производства: на начальный и конечный момент все параметры должны быть на одном уровне, количество продукта во всех аппаратах должно быть неизменным» [31].

Произведем расчет материального баланса на 60 000 тонн МТБЭ в год.

По формуле (42) найдем суточную производительность установки с учетом капитального ремонта продолжительностью 20 календарных дней:

$$G_{\text{сут}} = \frac{60000}{365-20} = 173,91 \frac{\text{кг}}{\text{сутки}} \text{ или } 173091 \frac{\text{кг}}{\text{сутки}} \quad (42)$$

Вычислим производительность МТБЭ на 1 час по формуле 43:

$$G_{\text{час}} = \frac{G_{\text{сут}}}{N_{\text{часов}}} = \frac{173091 \text{ кг/сут}}{24} = 7212,125 \frac{\text{кг}}{\text{час}} \quad (43)$$

Материальный баланс установки синтеза МТБЭ сведен в таблицу 15.

Таблица 15 – Материальный баланс синтеза МТБЭ на 60 000 тонн в год

Балансовые потоки единица измерения	1 метанол со склада		2 БИФ со склада		3 шихта		4 реакц. смесь		5 МТБЭ на склад		6 отдувки	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Пропан			47,31	0,4	78,03	0,4	78,03	0,4			1,15	4,0
Изобутан			928,20	7,91	1542,31	7,96	1542,31	7,96	3,60	0,05	2,16	7,5
н-бутан			2135,36	18,21	3552,54	18,33	3552,54	18,33			2,01	7,0
Изобутилен			4808,32	41,0	4935,83	25,46	322,09	1,66	2,16	0,03	2,01	7,0
н-бутилен			3851,05	32,47	6384,24	32,71	6384,24	32,93			7,06	24,5
Метанол	2631,63	99,97			2932,08	15,13	300,45	1,55	3,6	0,05		
Вода	0,79	0,03		0,01	1,94	0,01	1,94	0,01	0,72	0,01		
МТБЭ							7163,80	36,96	7163,80	99,33	0,07	0,01
ТМК							25,24	0,13	25,24	0,35		
Димеры							0,72	0,004	0,72	0,01		
Прочие							12,26	0,06	12,26	0,17	14,42	50,0
Всего	2632,42	100	11770,24	100	19426,97	100	19426,97	100	7212,12	100	28,84	100
Балансовые потоки единица измерения	7 верх К-112 на отмывку		8 отраб. фр. в Д-1		9 рецикл С ₄		10 метанольная вода		11 метанол-возврат		12 фузельная вода	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Пропан	78,03	0,64	46,15	0,65	30,72	0,65						
Изобутан	1540,86	12,7	924,57	13,0	614,10	13,0	2,30	0,093	2,30	0,75		
н-бутан	3536,83	29,14	2133,30	30,0	1417,15	30,0						
Изобутилен	322,08	2,65	192,56	2,7	127,50	2,7						
н-бутилен	6356,58	52,38	3815,14	53,65	2534,36	53,65						
Метанол	300,45	2,48					300,45	12,18	300,45	99,2	0,21	0,01
Вода	1,22	0,01					2163,6	87,72	0,15	0,05	2163,38	99,99
МТБЭ												
ТМК												
Димеры												
Всего	12136,05	100	7111,72	100	4723,83	100	2466,35	100	302,9	100	2163,59	100

4.3 Расчет реакторного блока

1. Реактор синтеза МТБЭ представляет собой непрерывный реактор идеального вытеснения [5], [25]. Расчет производительности произвели по уравнению материального баланса непрерывного реактора (44).

Материальный баланс для реактора данного типа описывается следующим уравнением (45):

$$-\omega \frac{dC_{\text{Сиз}}}{dl} = |r_{\text{Сиз}}|; \quad (44)$$

$$r_{\text{Сиз}} = -\frac{dC_{\text{Сиз}}}{dt} = k_{\text{Скат}} C_{\text{Сиз}}; \quad (45)$$

Преобразовав левую и правую части уравнения (44-45) получили уравнение (46):

$$-\omega \frac{dC_{\text{Сиз}}}{dl} = k_{\text{Скат}} C_{\text{Сиз}}; \quad (46)$$

После разделения переменных проведем интегрирование уравнения 47:

$$\int_{C_0}^{C_K} -\omega \frac{dC_{\text{Сиз}}}{C_{\text{Сиз}}} = \int_0^L k_{\text{Скат}} \cdot dl; \quad (47)$$

После интегрирования получили уравнение 48:

$$-\omega \ln C_{\text{Сиз}} \Big|_{C_0}^{C_K} = k_{\text{Скат}} l \Big|_0^L; \quad (48)$$

Выразим объемную скорость w через угловую скорость ω в уравнении (49) [7]:

$$\omega = \frac{w}{S_{св}}; \quad (49)$$

Получим следующую формулу расчета 50:

$$w = - \frac{k \cdot C_{кат} \cdot L \cdot S_{св}}{\ln C_{из_0} - \ln C_{из_к}}; \quad (50)$$

где w – объемная скорость л/мин;

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

$C_{кат}$ – концентрация катализатора, гмоль/л;

L – высота катализаторного слоя, дм;

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

$C_{из_0}$ – концентрация изобутилена начальная, моль/л;

$C_{из_к}$ – концентрация изобутилена конечная, моль/л.

- Рассчитаем объемный поток подаваемой исходной шихты в реактор при различных температурах с использованием сульфокатионитов с различным значением ПСОЕ. Для этого определим необходимые значения для формулы (50).

Рассчитаем концентрации катализатора в реакционной зоне.

Объем катализатора загруженного в реактор установки: $V_{об.к-ра} = 15,6 \text{ м}^3$

Объем (удельный) сульфокатионита: $V_{уд.об} = 3,43 \text{ см}^3/\text{г}$.

Высота катализаторного: $L_{кат.слоя} = 7 \text{ метров} = 70 \text{ дм}$.

Экспериментальные данные, полученные из лаборатории ООО«Тольяттикаучук» показывают, что удельный объем сульфокатионита в метаноле на 10% меньше, чем в воде. Тогда вычислим содержание катализатора: 100% реак.смеси - 10% метанола = 90% катализатора. $V_{уд.об} =$

$3,43 \text{ см}^3 \cdot 0,9 = 3,087 \text{ см}^3$ в 1 литре реакционной зоны. $V_{\text{уд.об}} = 3,43 \text{ см}^3 \cdot 0,9 = 3,087 \text{ см}^3$ в 1 литре реакционной зоны.

Содержание катализатора можно рассчитать следующим образом:

Найдем массу катализатора $m_{\text{кат}}$ в 1 литре реакционной смеси по формуле 51:

$$m_{\text{кат}} = \frac{V_{\text{р.з.}}}{V_{\text{кат}}}; \quad (51)$$

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

$V_{\text{р.з.}}$ – объем, мл;

$V_{\text{кат}}$ – объем катализатора, $\text{см}^3/\text{г}$;

$$m_{\text{кат}} = \frac{1000 \text{ мл}}{3,087 \text{ см}^3/\text{г}} = 323,939 \text{ г}$$

Найдем концентрацию катализатора в реакционной зоне по формуле 52:

$$C_{\text{кат}} = \frac{n_{\text{кат}}}{V_{\text{р.з.}}} = \frac{m_{\text{кат}} \cdot \text{ПСОЕ}}{V_{\text{р.з.}}}; \quad (52)$$

где $C_{\text{кат}}$ – концентрация катализатора, гмоль/л ;

$n_{\text{кат}}$ – количество катализатора, г/моль ;

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

$$C_{\text{кат}} = \frac{m_{\text{кат}} \cdot \text{ПСОЕ}}{V_{\text{р.з.}}} = \frac{323,939 \text{ г} \cdot 1,915 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{1 \text{ литр}} = 0,6203 \text{ гмоль/л}$$

$$C_{\text{кат}} = \frac{m_{\text{кат}} \cdot \text{ПСОЕ}}{V_{\text{р.з.}}} = \frac{323,939 \text{ г} \cdot 3,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{1 \text{ литр}} = 1,030 \text{ гмоль/л}$$

$$C_{\text{кат}} = \frac{m_{\text{кат}} \cdot \text{ПСОЕ}}{V_{\text{р.з.}}} = \frac{323,939 \text{ г} \cdot 4,28 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{1 \text{ литр}} = 1,3864 \text{ гмоль/л}$$

$$C_{\text{кат}} = \frac{m_{\text{кат}} \cdot \text{ПСОЕ}}{V_{\text{р.з.}}} = \frac{323,939 \text{ г} \cdot 4,61 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{1 \text{ литр}} = 1,4933 \text{ гмоль/л}$$

Рассчитаем площадь сечения трубок S по формуле 53:

$$S = \frac{V_{\text{кат}}}{L}; \quad (53)$$

где S – площадь сечения трубок, дм^2 ;

$V_{\text{кат}}$ – объем катализатора,

L – высота катализаторного слоя, дм .

$$S = \frac{V_{\text{кат}}}{L} = \frac{15,6}{7} = 2,2286 \text{ м}^2 = 222,86 \text{ дм}^2$$

Рассчитаем объем катализатора матрицы по формуле 54:

$$V_{\text{кат мат}} = \frac{m_{\text{кат}}}{\rho_{\text{кат мат}}}; \quad (54)$$

где $V_{\text{кат.мат}}$ – объем катализатора матрицы, мл ;

$m_{\text{кат}}$ – масса катализатора;

$\rho_{\text{кат.мат}}$ – плотность катализатора матрицы, кг/м^3 .

$$V_{\text{кат мат}} = \frac{m_{\text{кат}}}{\rho_{\text{кат мат}}} = \frac{323,939}{1,5} = 215,95 \text{ мл}$$

$$V_{\text{св}} = 1000 - 215,95 = 784,05 \text{ мл}$$

$$0,78405 \cdot V_{\text{кат}} = S_{\text{св}} \cdot L_{\text{кат. слоя}}$$

$$V_{\text{кат}} \cdot t = S \cdot H$$

$$S_{\text{св}} = \frac{S \cdot H_{\text{кат слоя}} \cdot 0,78405 \cdot V_{\text{кат}}}{V_{\text{кат}} \cdot H_{\text{кат слоя}}} = 0,78405S$$

$$S_{\text{св}} = 0,78405 \cdot 222,86 \text{ дм}^2 = 174,73 \text{ дм}^2$$

Рассчитаем плотность смеси для различных температур по формуле 55 аддитивности. На входе и выходе реактора плотность не изменяется [13].

$$\frac{1}{\rho_{\text{смеси}}} = \frac{0,08}{\rho_{\text{ризобутан}}} + \frac{0,1833}{\rho_{\text{н-бутан}}} + \frac{0,2546}{\rho_{\text{ризобутилен}}} + \frac{0,3271}{\rho_{\text{рбутилен}}} + \frac{0,1514}{\rho_{\text{рметанол}}}; \quad (55)$$

Рассчитаем плотности смеси для различных температур по формуле 55:

$$\frac{1}{\rho_{\text{смеси}}} = \frac{0,08}{518,2} + \frac{0,1833}{542,6} + \frac{0,2546}{558,0} + \frac{0,3271}{560,9} + \frac{0,1514}{765,0} = 578,188 \text{ кг/м}^3$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{смеси}}} = \frac{0,08}{504,6} + \frac{0,1833}{529,5} + \frac{0,2546}{543,3} + \frac{0,3271}{547,9} + \frac{0,1514}{755,5} = 564,736 \text{ кг/м}^3$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{смеси}}} = \frac{0,08}{488,5} + \frac{0,1833}{515,9} + \frac{0,2546}{527,2} + \frac{0,3271}{532,2} + \frac{0,1514}{746,0} = 549,582 \text{ кг/м}^3$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{смеси}}} = \frac{0,08}{471,4} + \frac{0,1833}{501,8} + \frac{0,2546}{510,0} + \frac{0,3271}{517,1} + \frac{0,1514}{735,5} = 534,011 \text{ кг/м}^3$$

Рассчитаем объём реакционной зоны по формуле 56:

$$V_{p.c} = \frac{m_{p.c.}}{\rho_{\text{смеси}}}; \quad (56)$$

где $V_{p.c.}$ – объём реакционной зоны, м³;

$m_{p.c.}$ – масса реакционной зоны, кг;

$\rho_{\text{смеси}}$ – плотность смеси, кг/м³.

Рассчитаем объём реакционной зоны по формуле 56:

$$V_{p.c} = \frac{19426,97 \text{ кг}}{578,188 \text{ кг/м}^3} = 33,599 \text{ м}^3$$

$$V_{p.c} = \frac{19426,97 \text{ кг}}{564,736 \text{ кг/м}^3} = 34,40 \text{ м}^3$$

$$V_{p.c} = \frac{19426,97 \text{ кг}}{549,582 \text{ кг/м}^3} = 35,348 \text{ м}^3$$

$$V_{p.c} = \frac{19426,97 \text{ кг}}{534,011 \text{ кг/м}^3} = 36,379 \text{ м}^3$$

Рассчитаем количество изобутилена в реакционной смеси в начальной n_0 и в конечной n_k точках по формуле 57:

$$n = \frac{m}{M}; \quad (57)$$

где n – количество изобутилена, моль;

m – масса изобутилена, кг;

M – молярная масса, г/моль.

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{4935,83 \cdot 1000}{56,106 \text{ г/моль}} = 87973,30 \text{ моль}$$

$$n_k = \frac{322,09 \cdot 1000}{56,106} = 5740,74 \text{ моль}$$

Рассчитаем концентрацию изобутилена в реакционной зоне в начальной точке C_0 и в конечной точке C_k по формуле 58:

$$C_{\text{изобутилена}} = \frac{\text{пр.с.}}{V_{\text{р.с.}}} \quad (58)$$

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

пр. с. – количество реакционной смеси, моль;

$V_{\text{р.с.}}$ – объем реакционной смеси, м³.

$$C_{0\text{изобутилена}} = \frac{\text{пр. с.}}{V_{\text{р. с.}}} = \frac{87975,30}{33,599 \text{ м}^3 \cdot 1000} = 2,61 \text{ моль/л}$$

$$C_{0\text{изобутилена}} = \frac{\text{пр. с.}}{V_{\text{р. с.}}} = \frac{87975,30}{34,40 \text{ м}^3 \cdot 1000} = 2,557 \text{ моль/л}$$

$$C_{0\text{изобутилена}} = \frac{\text{пр. с.}}{V_{\text{р. с.}}} = \frac{87975,30}{35,348 \text{ м}^3 \cdot 1000} = 2,488 \text{ моль/л}$$

$$C_{0\text{изобутилена}} = \frac{\text{пр. с.}}{V_{\text{р. с.}}} = \frac{87975,30}{36,379 \text{ м}^3 \cdot 1000} = 2,418 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{киз}} = \frac{5740,74}{33599} = 0,17 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{киз}} = \frac{5740,74}{34400} = 0,166 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{киз}} = \frac{5740,74}{35348} = 0,162 \text{ моль/л}$$

$$\text{Скиз} = \frac{5740,74}{36379} = 0,157 \text{ моль/л}$$

- Рассчитаем объёмный поток по формуле для катализатора ПСОЕ = 4,61 при 50, 60, 70, 80°C по формуле 50:

$$\begin{aligned} w &= - \frac{0,04428567 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин} \cdot 1,4933 \frac{\text{гмоль}}{\text{л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,771 - 0,9593} = \\ &= 296,25 \text{ литр/мин} = 17775,28 \text{ литр/час} \\ w &= - \frac{0,12498847119 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин} \cdot 1,4933 \frac{\text{гмоль}}{\text{л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,7957 - 0,938} = \\ &= 835,08 \text{ литр/мин} = 50104,8 \text{ литр/час} \\ w &= - \frac{0,37122976 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин} \cdot 1,4933 \frac{\text{гмоль}}{\text{л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,820 - 0,911} = \\ &= 2482,75 \text{ литр/мин} = 148965,23 \text{ литр/час} \\ w &= - \frac{0,6088677 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин} \cdot 1,4933 \frac{\text{гмоль}}{\text{л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,851 - 0,882} = \\ &= 4069,07 \text{ литр/мин} = 244144,60 \text{ литр/час} \end{aligned}$$

Рассчитаем объёмный поток по формуле для катализатора ПСОЕ=4,28 при 50, 60, 70, 80°C по формуле 50:

$$\begin{aligned} w &= - \frac{0,04315497 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин} \cdot 1,3864 \frac{\text{гмоль}}{\text{л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,771 - 0,9593} = \\ &= 268,02 \text{ литр/мин} = 16081,47 \text{ литр/час} \\ w &= - \frac{0,12986904648 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин} \cdot 1,3864 \frac{\text{гмоль}}{\text{л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,7957 - 0,938} = \\ &= 805,58 \text{ литр/мин} = 48334,82 \text{ литр/час} \\ w &= - \frac{0,32652242 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин} \cdot 1,3864 \frac{\text{гмоль}}{\text{л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,820 - 0,911} = \\ &= 2027,42 \text{ литр/мин} = 121645,66 \text{ литр/час} \end{aligned}$$

$$w = - \frac{0,55734351 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 1,3864 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,851 - 0,882} =$$

$$= 3458,09 \text{ литр/мин} = 207485,92 \text{ литр/час}$$

Рассчитаем объёмный поток по формуле для катализатора ПСОЕ=3,18 при 50, 60, 70, 80°C по формуле 50:

$$w = - \frac{0,03659044 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 1,030 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,771 - 0,9593} =$$

$$= 168,83 \text{ литр/мин} = 10130,04 \text{ литр/час}$$

$$w = - \frac{0,0819029551 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 1,030 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,7957 - 0,938} =$$

$$= 377,95 \text{ литр/мин} = 22677,27 \text{ литр/час}$$

$$w = - \frac{0,264280 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 1,030 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,820 - 0,911} =$$

$$= 1219,11 \text{ литр/мин} = 73147,01 \text{ литр/час}$$

$$w = - \frac{0,47503702 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 1,030 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,851 - 0,882} =$$

$$= 2189,72 \text{ литр/мин} = 131383,79 \text{ литр/час}$$

Рассчитаем объёмный поток по формуле для катализатора ПСОЕ=1,915 при 50,60,70,80°C по формуле 50:

$$w = - \frac{0,0209019 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 0,6203 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,771 - 0,9593} =$$

$$= 58,08 \text{ литр/мин} = 3484,92 \text{ литр/час}$$

$$w = - \frac{0,0819029551 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 0,6203 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,7957 - 0,938} =$$

$$= 227,61 \text{ литр/мин} = 13657 \text{ литр/час}$$

$$w = - \frac{0,15779321 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 0,6203 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,820 - 0,911} =$$

$$= 438,36 \text{ литр/мин} = 26301,78 \text{ литр/час}$$

$$w = - \frac{0,31373971 \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ}} \cdot \text{мин} \cdot 0,6203 \frac{\text{ГМОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 70 \cdot 174,73 \text{дм}^2}{-1,851 - 0,882} =$$

$$= 870,95 \text{ литр/мин} = 52257,47 \text{ литр/час}$$

- Вычислим массу реакционной смеси для ПСОЕ=4,61 по формуле 59:

$$m \text{ р. с.} = 2W \cdot \rho_{\text{смеси}} \quad (59)$$

где $2W$ – объемный поток двух параллельных реакторов;

$\rho_{\text{смеси}}$ – ПЛОТНОСТЬ СМЕСИ.

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 35,551 \text{м}^3 \cdot 578,188 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} = 20555,16 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 100,21 \text{м}^3 \cdot 564,736 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} = 56592,19 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 297,93 \text{м}^3 \cdot 549,582 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} = 163736,96 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 488,289 \text{м}^3 \cdot 534,011 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} = 260751,69 \text{ кг}$$

Согласно материальному балансу содержание МТБЭ в реакционной смеси 36,96%, тогда масса МТБЭ в реакционной смеси равно:

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 7591 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 20916 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 60517 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 96\,374 \text{ кг}$$

На склад:

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 7540 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 20776 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 60112 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 95728 \text{ кг}$$

Вычислим массу реакционной смеси для ПСОЕ= 4,28 по формуле 59:

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 16,081 \text{ м}^3 \cdot 578,188 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 18595,68 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 48,334 \text{ м}^3 \cdot 564,736 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 54591,89 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 121,645 \text{ м}^3 \cdot 549,582 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 133707,80 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 207,485 \text{ м}^3 \cdot 534,011 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 221598,54 \text{ кг}$$

Согласно материальному балансу содержание МТБЭ в реакционной смеси 36,96%, тогда масса МТБЭ в реакционной смеси равно:

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 6873 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 20177 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 49418 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 81902 \text{ кг}$$

На склад:

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 6827 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 20041 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 49087 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 81353 \text{ кг}$$

Вычислим массу реакционной смеси для ПСОЕ=3,18 по формуле 59:

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 10,130 \text{ м}^3 \cdot 578,188 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 11714,08 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 22,677 \text{ м}^3 \cdot 564,736 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 25613,03 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 73,147 \text{ м}^3 \cdot 549,582 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 80400,54 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 131,383 \text{ м}^3 \cdot 534,011 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 140319,93 \text{ кг}$$

Согласно материальному балансу содержание МТБЭ в реакционной смеси 36,96%, тогда масса МТБЭ в реакционной смеси равно:

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 4330 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 9467 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 29716 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 51862 \text{ кг}$$

На склад:

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 4300 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 9404 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 29517 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 51515 \text{ кг}$$

Вычислим массу реакционной смеси для ПСОЕ=1,915 по формуле 59:

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 3,484 \text{ м}^3 \cdot 578,188 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 4028,81 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 13,657 \text{ м}^3 \cdot 564,736 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 15425,19 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 26,301 \text{ м}^3 \cdot 549,582 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 28909,11 \text{ кг}$$

$$m \text{ р. с.} = W \cdot \rho_{\text{смеси}} = 2 \cdot 52,257 \text{ м}^3 \cdot 534,011 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} = 55811,62 \text{ кг}$$

Согласно материальному балансу содержание МТБЭ в реакционной смеси 36,96%, тогда масса МТБЭ в реакционной смеси равно:

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 1489 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 5701 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 10685 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭ} = m \text{ р. с.} \cdot \frac{36,96}{100} \% = 20628 \text{ кг}$$

На склад:

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 1479 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 5663 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 10613 \text{ кг}$$

$$m \text{ МТБЭск} = m \text{ МТБЭ} \frac{99,33}{100} \% = 20490 \text{ кг}$$

Итоги расчета расчёта реакторного блока синтеза МТБЭ сведены в таблицу 16.

Таблица 16 – Сводная таблица расчета реакторного блока синтеза МТБЭ

Параметры	Температура, °С			
	50	60	70	80
ПСОЕ	1,915			
w литр/мин	58,08	227,61	438,36	870,95
w литр/час	3484,92	13657	26301,78	52257,47
w уст, литр/час	6969,84	27314	52603,56	104514,94
m p.c., кг	4028,81	15425,19	28909,11	55811,62
m МТБЭ, кг	1489	5701	10685	20628
m МТБЭск,кг	1479	5663	10613	20490
G _{уст} , тонн/год	12387	47428	88892	171611
G _{уст} , тонн/год ск	12304	47110	88296	170461
ПСОЕ	3,18			
w литр/мин	168,83	377,95	1219,11	2189,72
w литр/час	10 130,04	22 677,27	73 147,01	131 383,79
w уст, литр/час	20260,08	45354,54	146294,02	262767,58
m p.c., кг	11714,08	25613,03	80400,54	140319,93
m МТБЭ, кг	4330	9467	29716	51862
m МТБЭск,кг	4300	9404	29517	51515
G _{уст} , тонн/год	36023	78759	247217	431457
G _{уст} , тонн/год ск	35782	78231	245561	428566
ПСОЕ	4,28			
w литр/мин	268,02	805,58	2027,42	3458,09
w литр/час	16081,47	48334,82	121645,66	207485,92
w уст, литр/час	32162,94	96669,64	243291,32	414971,84
m p.c., кг	18595,68	54591,89	133707,80	221598,54
m МТБЭ, кг	6873	20177	49418	81902
m МТБЭск, кг	6827	20041	49087	81353
G _{уст} , тонн/год	57179	167859	411124	681369
G _{уст} , тонн/год ск	56795	166734	408369	676803
ПСОЕ	4,61			
W литр/мин	296,25	835,08	2482,75	4069,07
W литр/час	17775,28	50104,8	148965,23	244144,60
w уст, литр/час	35551	100210	297930	488289
m p.c., кг	20555,16	56592,19	163736,96	260751,69
m МТБЭ, кг	7591	20916	60517	96374
m МТБЭск,кг	7540	20776	60112	95728
G _{уст} , тонн/год	63152	174007	503460	801766
G _{уст} , тонн/год ск	62728	172841	500087	796394

Вывод: катализаторы с ПСОЕ=1,915 при температурах 50°С и 60°С, с ПСОЕ=3,18 при температуре 50°С, с ПСОЕ=4,28 при температуре 50°С не выполняют проектную мощность установки синтеза МТБЭ.

Заключение

За время выполнения выпускной квалификационной работы бакалавра были выявлены, обработаны и рассчитаны следующие выводы:

– Изучена патентная, научно-техническая литература в области ионитов, их использования в качестве катализаторов в процессах органического синтеза.

– Проведены исследования по определению физико-химических свойств сульфокатионитов в H^+ форме и их влияние на каталитическую активность.

– Проведена обработка экспериментальных данных по изучению скорости реакции синтеза МТБЭ в интервале температур от $50^{\circ}C$ до $80^{\circ}C$ на образцах сульфокатионитов содержащих от 1,915 до 4,61 ммоль/г сульфогрупп на 1 грамм сухого катионита.

– Разработано уравнение скорости реакции гомогенного катализа. Определены активационные параметры уравнения.

– Показано, что константа скорости реакции зависит от содержания сульфогрупп в кислотной форме.

– Влияние предельной статической обменной ёмкости на энергию активации реакции не замечено.

– Проведены расчеты реактора синтеза МТБЭ в изотермическом режиме.

Показано, что производительность с высокой степенью превращения изобутилена достигается с использованием образцов содержащих от 4,28 – до 4,61 ммоль/г сульфогрупп.

Обоснована эффективность принимаемых решений. Тем не менее, требуются дополнительные экспериментальные данные. Используемая технология соответствует правилам техники безопасности.

Работа представляет интерес для широкого круга читателей.

Список используемых источников

1. Адельсон С.В. Технология нефтехимического синтеза. М. :Химия, 1985. 608 с.
2. Ахметов С.А. Технология оборудование процессов переработки нефти и газа. Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. 868 с.
3. Белов П.С. Применение ионообменных материалов в промышл. и аналитической химии: Тез. докл. У1 Всесоюз. конф. – Воронеж: ВГУ. 1986. №4. С. 58.
4. Буянов Е.А, Телешова Л.Д. Процесс синтеза МТБЭ - Учебно-методическое пособие, ООО «Тольяттикаучук». 2018.
5. Гельперин Н. И. Основные процессы и аппараты химической технологии. В 2-х кн. М.: Химия, 1981. 812 с.
6. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. Издательство иностранной литературы, 1962. С. 11-14.
7. Дытнеркий Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. М.: Химия, 1995. 400 с.
8. Зубакова Л.Б. Синтетические ионообменные материалы. – М.: Химия. 1978. 184 с.
9. Игнатович Э. Химическая техника. Процессы и аппараты. Москва: Техносфера, 2007. 656 с.
10. Исагулянц В.И. Ионообменный катализ. Ереван, 1973. 216 с.
11. Калечиц И.В. Кинетика и катализ. 1977. С. 1122.
12. Капустин П.П. Тематический обзор. Сульфокатиониты – катализаторы современных нефтехимических процессов. Москва. 1990. С. 75.
13. Касаткин. А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов - 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепечатано с изд. 1973 г. — М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. 753с.

14. Катализатор (МТБЭ/ТАМЭ) TULSION®T-8052 MP WET. [Электронный ресурс] URL: <https://bizorg.su/katalizatory-r/p13182093-katalizator-mtbe-tame-tulsion-t8052-mp-wet> (дата обращения 20.05.2021).
15. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Издательство «Химия». 1980. С. 16-20.
16. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М., Химия, 1981. 840с.
17. Ляпков А.А. Материальные и тепловые расчеты в химической технологии. Учебное пособие, Томск, 2005.
18. МТБЭ: Свойства, получение и применение [Электронный ресурс]. – URL: <http://inntt.ru/blog/toplivo/mtbe-svojstva-poluchenie-i-primenenie/> (дата обращения: 19.04.2021).
19. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. Издательство «Химия». 1973. С. 103-119.
20. Полянский Н.Г. Сапожников В.К. Успехи химии. 1977. С. 445.
21. Постоянный технологический регламент производства метил – третбутилового эфира. ТР-ИП-3-4-19-17, ООО «Тольяттикаучук», 2020.
22. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов. – 3-е издание – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. 677 с.
23. Способ получения метил-трет-бутилового эфира [Электронный ресурс]. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2259992C1/ru> (дата обращения: 19.04.2021).
24. Химизм и механизм процесса [Электронный ресурс]. – URL: <https://studfile.net/preview/2608884/> (дата обращения: 19.04.2021).
25. Цейтлин Г.М. Иониты. Книга для чтения по неорганической химии. Пособие для учащихся. Ч. II. - М.: Просвещение, 1975. С. 34-41.
26. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза, М., Химия, 1977. 820 с.

27. Adnan M. Al-Jarallah, A.K.K. Lee, Mohammed A.B. Sissiqui. Kinetics of Methyl tertiary Butyl Ether Synthesis Catalyzed by Sulphuric Acid. Chemical Engineering Department and the Research Institute, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran 31261 (Saudi Arabia). 1987.
28. Ancillotti F. Mauri M. Pescarollo E. Ion Exchange Resin Catalyzed Addition of Alcohols to Olefins. *Journal of catalysis* 46. 49-57. 1977.
29. Ancillotti F. Mauri M. Pescarollo E. Romagnoni L. Mechanisms in the reaction between olefins and alcohols catalyzed by ion exchange resins. *Journal of Molecular Catalysis*, 4 (1978). Pages 37-48.
30. Erdem B. Cebe M. Kinetics of esterification of propionic acid with n-amyl alcohol in the presence of cation exchange resins. *Korean J. Chem. Eng.*, 23(6), 896-901 (2006).
31. Kienle. A. Stein E. Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. 42. 2146-2155.
32. Lee M. Wu H. Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4094-4099.
33. Roy R. Subhash B. Kinetics of Esterification of Benzyl Alcohol with Acetic Acid Catalysed by Cation – Exchange Resin (Amberlyst-15). Received 28
34. Sami H. Ali, Sabiha Q. Merchant. Kinetics of the Esterification of Acetic Acid with 2-Propanol: Impact of Different Acidic Cation Exchange Resins on Reaction Mechanism. Chemical Engineering Department, Kuwait University, P. O. Box 5969, Safat 13060, Kuwait. Received 7 December 2005.

Приложение А
Графики зависимости

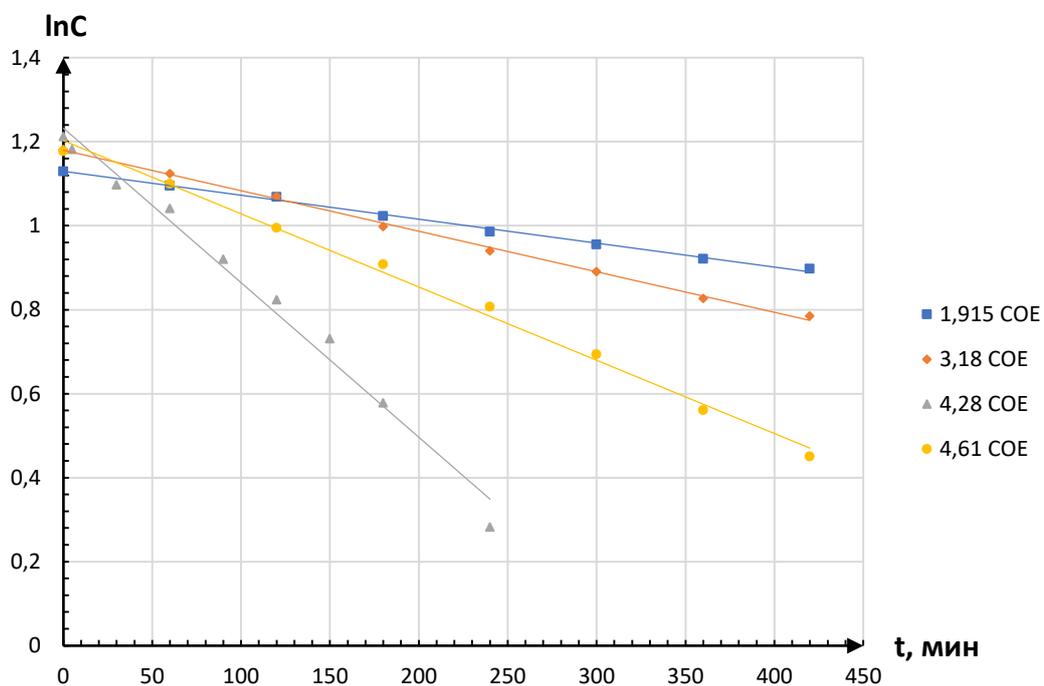


Рисунок А.1 – График зависимости при 50°C

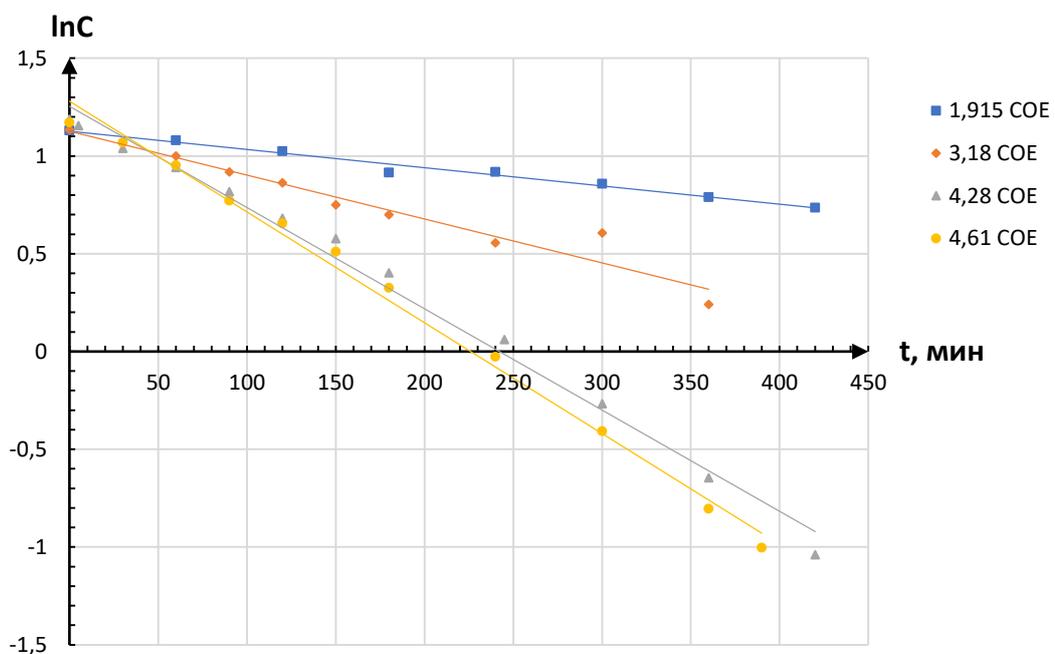


Рисунок А.2 – График зависимости при 60°C

Продолжение Приложения А

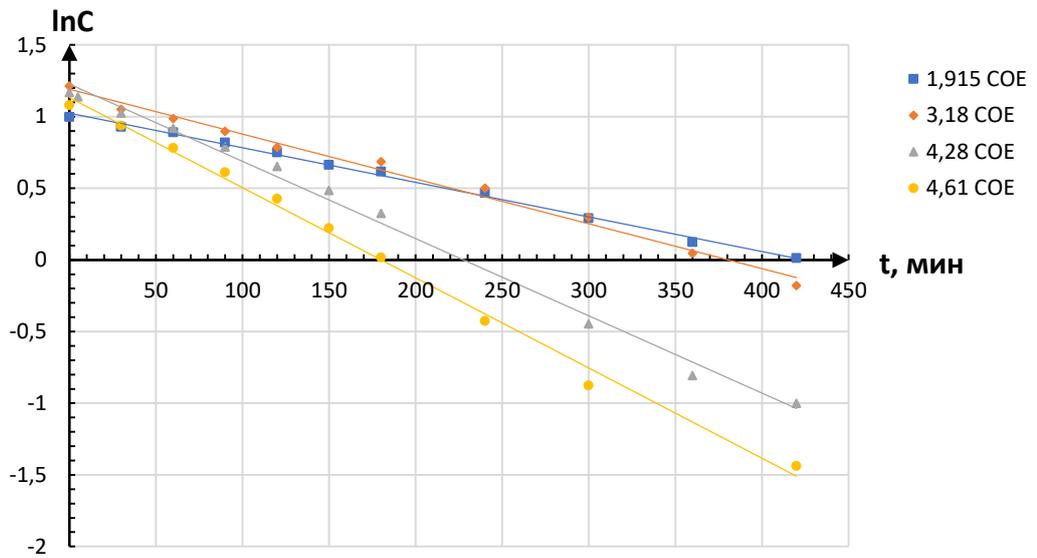


Рисунок А.3 – График зависимости при 70°C

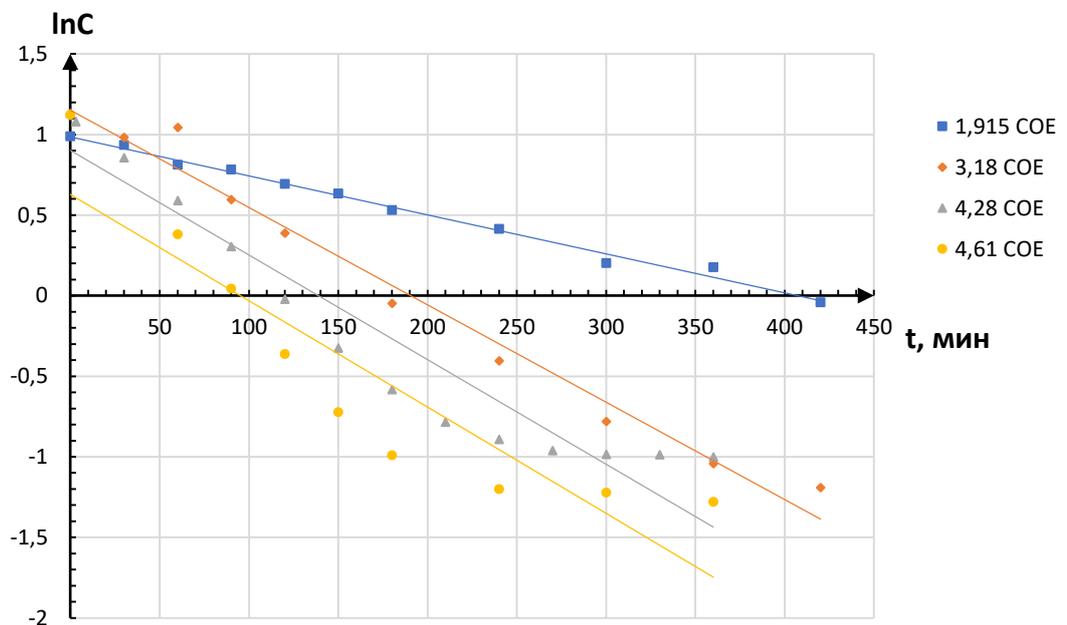


Рисунок А.4 – График зависимости при 80°C

Приложение Б

Установка синтеза МТБЭ на ИП ¾ ООО «Тольяттикаучук»

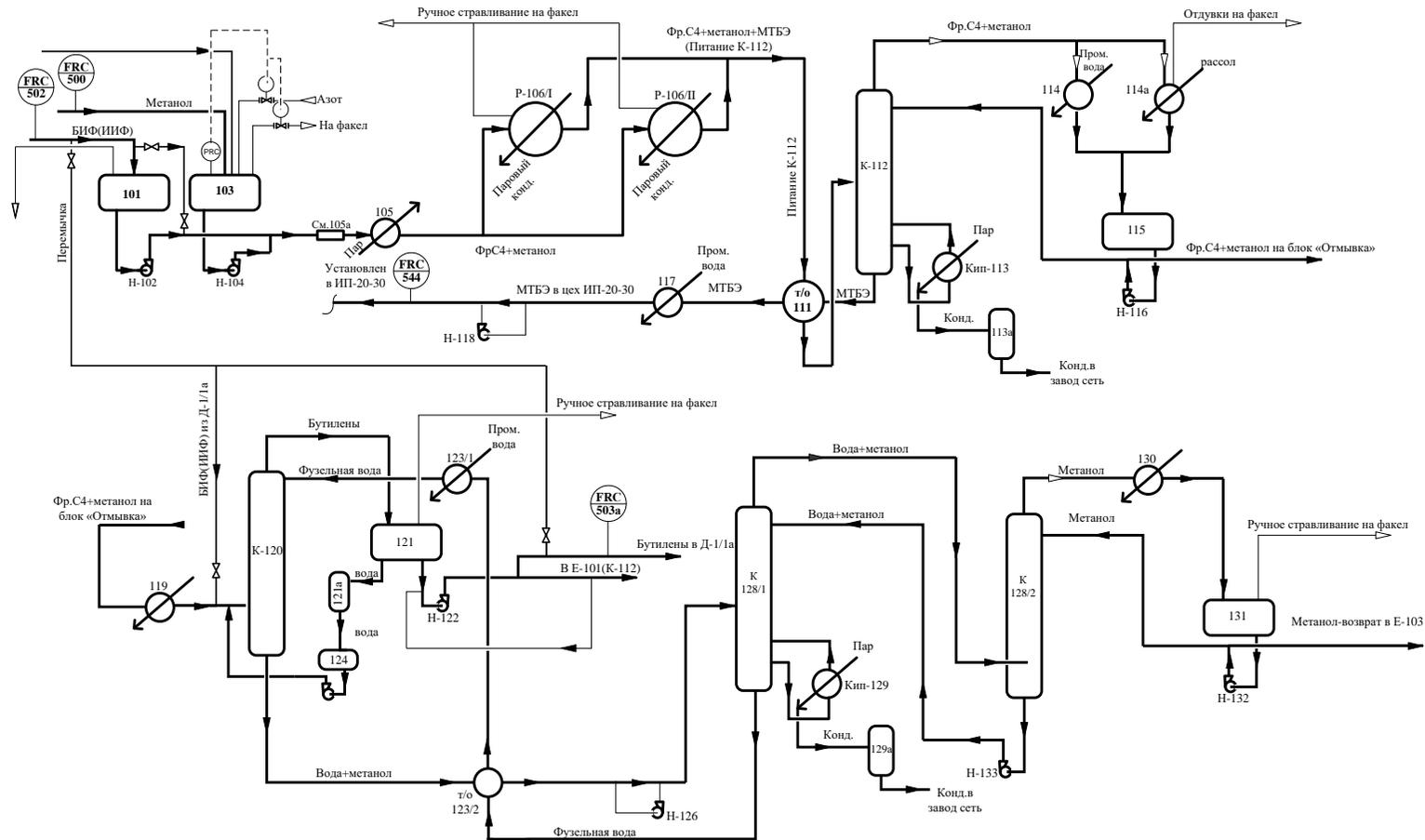


Рисунок Б.1 – Схема установки синтеза МТБЭ на ИП ¾ ООО «Тольяттикаучук»