# 1 Аналітичний огляд

## 1.1 Огляд науково-технічної літератури

Виробництва МТБЕ та ЕТБЕ дуже подібні та відрізняються тільки сировиною та нормами технологічного режиму роботи устаткування. На сьогодні МТБЕ все ще залишається більш промислово значимим, тому в літературному огляді розглянуті промислові схеми саме його виробництва. Саме ці схеми можуть бути модернізовані під виробництво ЕТБЕ.

Період до 1987 р. характеризується інтенсивним введенням в дію установок з виробництва МТБЕ в більшості промислово розвинених країн.

Загальна потужність їх до 1987р. в десяти країнах Західної Європи досягла 877,5тис.т/рік. Тоді ж повідомлялося про найближчу перспективу введення в лад в країнах Західної Європи ще 15 установок загальною потужністю 2,7 млн.т/рік.

У Росії в 1987 р отримані перші партії МТБЕ за технологією, розробленою НІІМСК. Намічені будівництво установок каталітичного крекінгу великої потужності повинно було забезпечити в 2002 р. отримання 0,7-0,8 млн.т. ізобутену, на основі якого можна буде виробляти більше 1 млн.т. МТБЕ.

Однак в останні роки на російських НПЗ для підвищення глибини переробки нафти переважає будівництво установок гідрокрекінгу з метою збільшення вироблення високоякісних дизельних палив і авіагас. Що обумовлено більш високими темпами зростання споживання цих нафтопродуктів. Наявність установки гідрокрекінгу, в складі НПЗ ускладнює проблему виробництва високооктанових бензинів. Так як важкий бензин гідрокрекінгу повинен додатково перероблятися на установках каталітичного риформінгу, збільшуючи ресурси високоароматізованного риформата. Повною мірою це відноситься також до бензинів коксування і вісбрекінгу. З цієї причини збільшення виробництва високооктанових компонентів, що не містять ароматичних вуглеводнів для російських НПЗ представляється особливо актуальним. Важливе значення у вирішенні цієї проблеми матиме організація виробництва високооктанових кисневмісних сполук. У Росії до теперішнього часу в якості високооктанової кисневмісної добавки застосовується МТБЕ. Сумарна потужність російських підприємств з виробництва МТБЕ становить 903 тис.т / рік. За даними за 2006 рік на російських підприємствах вироблено 879,3 тис.т МТБЕ з них 292 було направлено на експорт, головним чином у країни Прибалтики і України. Основними експортерами МТБЕ є ВАТ «Сибур-Холдинг» (61,9%) і ВАТ «Омський Каучук» (32,76%), внутрішнє споживання МТБЕ за цей період склало 587,3 тис.т / рік. Для порівняння в США споживання МТБЕ становить 14 млн.т / рік. У місці з тим, управлінням з охорони навколишнього середовища США з 6 травня 2006 року призупинено вимога використання МТБЕ як кисневмісної добавки до бензину, а з 2010 року очікується повна заборона на використання МТБЕ в США. Відповідно намітилося підвищення попиту на етанол паливного призначення. Споживання етанолу в США становить до 4% від сумарного споживання автобензину. Зростання попиту на етанол паливного призначення пов'язаний також із зростанням цін на нафту.

До недоліків застосування етанолу в якості компонента автобензину слід віднести високий тиск насичених парів, а також високу розчинність в воді, що викликає проблеми, пов'язані з обводненням палива але основною перевагою ЕТБЕ является більш повне згоряння з меншими викидами забруднюючих речовин у атмосферу що відповідає сучасним екологічним нормам.

В Європі потужності з виробництва МТБЕ складають 2,8 млн. тон, однак, нові потужності не вводяться, а завантаження діючих знижується, що багато в чому пов'язано з ростом використання етил-трет-бутилового ефіру (ЕТБЕ). Потужності з виробництва ЕТБЕ досягли в 2006 році приблизно 2,26 млн. тон (для порівняння, 0,35 млн. тон ЕТБЕ 2000 року). Трет-аміловий ефір (ТАМЕ) менш широко використовується в Європі. Потужності по його виробництву в Європі оцінюються в 0,5 млн. Тонн (0,28 млн. Тонн у 2000 році). У таблиці 1 представлені дані по розміщенню і продуктивності установок за вказаними оксигенатів.

Таблиця 1. Потужності з виробництва МТБЕ, ЕТБЕ і ТАМЕ в Європі. [1]

| *Країна* | *МТБЕ* | *ЕТБЕ* | *ТАМЕ* |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |
| *кількість тис. т./рік* | | |  |
| Австрія | 65 | - | - |  |
| Бельгія | 270 | 183 | - |  |
| Болгарія | 82 | - | - |  |
| Чехія | 92 | - | - |  |
| Фінляндія | - | 94 | 110 |  |
| Франція | - | 836 | - |  |
| Германія | 358 | 200 | 160 |  |
| Греція | 110 | - | - |  |
| Венгрія | 84 | 55 | - |  |
| Італія | 223 | 133 | 278 |  |
| Литва | 80 | - | - |  |
| Голандія | 842 | 138 | - |  |
| Польша | - | 120 | - |  |
| Португалія | - | 50 | - |  |
| Румунія | 220 | - | - |  |
| Сербія | 35 | - | - |  |
| Словаччина | - | 52 | - |  |
| Іспанія | - | 422 | - |  |
| Швеція | - | 50 | - |  |
| Великобританія | 304 | - | - |  |
| Белорусія | 41 | - | - |  |
| Україна | 24 | - | - |  |
| **РАЗОМ по Європі:** | **2830** | **2333** | **548** |  |

Найбільші потужності з виробництва МТБЕ зосереджені в Голландії, а по виробництву ЕТБЕ - у Франції, Іспанії, Німеччини. Зазначені країни практично повністю перейшли на виробництво ЕТБЕ. ТАМЕ виробляють в трьох країнах - в Німеччині, Італії та Фінляндії.

В останні роки в промислово-розвинених країнах спостерігається тенденція до зниження споживання МТБЕ. Екологічні дослідження показали, що МТБЕ сильнодіюча отруйна речовина (доза більш 20 мг на літр вважається смертельною) може викликати рак нирок і печінки. Він швидко випаровується з відкритих контейнерів і добре розчиняється в воді. Потрапляючи, в грунтові води при аваріях або розливах бензину МТБЕ згодом потрапляє в водозабірні споруди і питну воду. [2]

На відміну від МТБЕ при використанні ЕТБЕ не виникає проблем, пов'язаних з обводненням, крім того він має більш високу теплотворну здатність і більш низький вміст кисню. Виходячи, з вимоги вмісту кисню в автобензину не більше 2,7% граничний вміст ЕТБЕ може бути не більше 17,22%. Для МТБЕ цей показник становить 14,84%. В даний час відсутні дані токсичності ЕТБЕ і його шкідливий екологічний вплив на навколишнє середовище. ЕТБЕ не утворює пероксидних сполук, що значно підвищує безпеку його зберігання і використання. Нижче представлена ​​характеристика кисневмісних сполук (Таблиця 2).

Таблиця 2. Якісні характеристики кисневмісних сполук. [3]

| *Характеристика* | *МТБЕ* | *ЕТБЕ* | *Етанол* |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |
| Щільність, кг/м3 | 746 | 750 | 794 |  |
| Температура кипіння, ºС | 55,3 | 72,8 | 78,3 |  |
| Тиск насичених парів, 105 Па | 0,8 | 0,4 | 1,5 |  |
| Теплота згоряння, нижча Кдж/л | 26 260 | 26 910 | 21 285 |  |
| Теплота випаровування Кдж/кг | 337 | 321 | 854 |  |
| ДОЧ суміші (без ТЕС) | 118 | 118 | 120 |  |
| МОЧ | 101 | 101 | 99 |  |
| Чутливість (ДОЧ-МОЧ) | 17 | 17 | 21 |  |
| Розчинність у воді, % мас. (при 20ºС) | 4,5 | 0,1 | 100 |  |

Більш висока температура кипіння ЕТБЕ 72,8% і більш низький тиск насичених парів дозволяє залучати при змішуванні його з автобензину додаткові ресурси бутанових фракцій. Таким чином, з представлених кисневмісних сполук за якісними характеристиками ЕТБЕ має незаперечну перевагу. ЕТБЕ отримують в аналогічних умовах і на тому ж обладнанні, що і метил-трет-бутиловий ефір. Синтез здійснюється з изобутилена і етилового спирту при температурі нижче 100 °C і тиску 1-2МПа в умовах кислотного каталізу.

В даний час склалася унікальна ситуація, коли українські нафтопереробники можуть не повторювати помилку промислово-розвинених країн не збільшуючи виробництво МТБЕ а приступити до введення нових потужностей по виробництву ЕТБЕ.

До модернізації під виробництво ЕТБЕ можливі наступні технології виробництва МТБЕ.

*Процес фірми «Snamprogetti»*

Справжня технологія дозволяє переробляти фракції С4, з будь-яким вмістом ізобутіл без обмежень, в тому числі: фракцію піролізу рідкого сировини після екстракції бутадієну з вмістом ізобутіл 40-50%; фракцію піролізу рідкого сировини до екстракції бутадієну; фракцію каталітичного крекінгу з вмістом ізобутіл 10-12%; фракції нафтозаводського або попутних газів спільно з ізобутеном, одержуваних ізомеризацією н-бутану в ізобутан з подальшим дегідруванням.

Розроблено три варіанти синтезу МТБЕ: при стандартній (97-98%), високою (99% і вище) і ультрависокої (99,9%) конверсії ізобутіл (відповідно SR, HR і UHR). Виходить з реактора продукт складається головним чином з МТБЕ.



Рис. 1. Схема процесу синтезу МТБЕ за способом фірми «Snamprogetti»:

1- Реактор; 2 - кип'ятильник; 3 - холодильник; 4 - теплообмінник; 5,7,8 - колони виділення відповідно МТБЕ, відпрацьованої вуглеводневої фракції і метанолу; 6 - ємність; I - метанол; II - вуглеводнева фракція; III - циркулює метанол; IV - відпрацьована вуглеводнева фракція; V - вода; VI - МТБЕ

Суміш поворотного (III) і свіжого (I) метанолу змішується з вуглеводневої фракцією С4 (II) нагрівається в кип'ятильник (2) і надходить ректор (1), де в присутності каталізатора утворюється ефір. Для регуляції температурного режиму реактор обладнаний виносним холодильником (3). Прореагировавшая шихта, охолоджуючись в теплообміннику (4), надходить на поділ в колону (5), де відділяється МТБЕ, яких йде знизу колони, охолоджується в холодильнику (2), проходить через теплообмінник (4) і виводиться з установки. Зверху йдуть пари і частково віднесений потоком МТБЕ, які проходять холодильник (3). Пари МТБЕ конденсуються в ємності (6), а суміш надходить в колону (7), в якій відділяється відпрацьована вуглеводнева фракція (IV). Метанол ж, охолоджуючись в теплообміннику (4), надходить в колону (8), де відділяється від слідів води (V), йде зверху колони, конденсується в ємності (6) і потоком (III) надходить на змішання з вихідними компонентами.

*Процес фірми «Chemische Werke Huels» (рис. 2).*

Передбачає синтез МТБЕ в присутності кислотних іонообмінних смол в рідкій фазі при температурі нижче 100 ° С. Відмінною особливістю його, на думку розробників, є практично необмежена гнучкість щодо сировини, конверсії і якості одержуваних продуктів. В оптимальних умовах процесу всі компоненти фракції С4, крім ізобутіл, інертні. За даними фірми, побічними продуктами є діізобутен (у вигляді слідів) і трет-бутиловий спирт.



Рис. 2. Схема синтезу МТБЕ за способом фірми «Chemische Werke Huels»:

1- Підігрівач; 2 - реактор; 3 - система охолодження реактора; 4, 5 - колони відповідно виділення відпрацьованої вуглеводневої фракції і регенерації метанолу; 6 - холодильник; 7 - ємність; I - вуглеводнева фракція; II-відпрацьована вуглеводнева фракція; III - водяна пара; IV - вода; А - суміш вуглеводнів з високим вмістом МТБЕ для змішування з бензином (перший варіант); Б - МТБЕ після реакції з низькою конверсією ізобутіл (другий варіант); В - чистий МТБЕ (третій варіант).

Суміш вуглеводневої фракції і метанолу (I, II) надходить в трубчастий підігрівач (1), що нагрівається за рахунок тепла водяної пари, а далі в реактор (2). Реакційна зона складається з декількох секцій, що розрізняються по температурі. Перша секція включає трубчастий реактор зі стаціонарним шаром каталізатора, який реагенти проходять зверху вниз. У цій секції реагує основна частина ізобутіл. Система водяного охолодження (3), що відводить тепло реакції, забезпечує по всій довжині реактора рівномірний температурний режим. Реакція завершується в реакторі типу шахтної печі при більш низькій температурі. Тут може виділятися суміш вуглеводнів з високим вмістом МТБЕ для змішування з бензином (А).

Подальша переробка виходить з реакторного блоку реакційної суміші передбачена за трьома варіантами: без застосування дистилляционной колони, із застосуванням однієї або двох дистиляційних колон. Виділення МТБЕ здійснюється відгонкою непрореагировавших вуглеводнів С4.

Оскільки надмірна метанол залишається в кубовому залишку разом з МТБЕ, чистота ефіру і конверсія ізобутіл, що залежить від співвідношення метанол: ізобутіл, взаємопов'язані. Відповідно, подальша дистиляція спрямована на відділення не прореагувала вуглеводневої фракції (II).

Суміш надходить в колонну дистиляції (4), де конденсується МТБЕ після реакції з низькою конверсією ізобутіл (Б) внизу колони. Низ колони обладнаний підігрівачем (1) з водяною парою (III). Вгору йдуть пари вуглеводневої фракції (II), що проходять холодильник (6), ємність (7) і направляються на змішання.

Як перевага процесу відзначають також можливість отримання спеціального сорту МТБЕ для хімічних цілей при спеціальному режимі роботи установки. У цьому випадку продукт, практично не містить метанолу, виводиться з установки як кубовий залишок другий дистилляційної колони. Апаратурне оформлення аналогічно дистиляційній колоні (4,5).

Таким чином, можливість використання надлишку метанолу підвищує конверсію ізобутену, яка несуттєво залежить від змісту останнього в сировину.

*Процес фірми «Erdolchemies»*



Рис. 3. Схема процесу синтезу МТБЕ за способом фірми «Erdoichemie»:

1, 2 - реактори; 3 - теплообмінник; 4 - колона виділення МТБЕ; 5 - ємність; 6 - холодильник; 7 - адсорбційна колона; 8 - кип'ятильник; I - метанол; II - поворотний метанол; III - реакційна суміш IV- відпрацьована вуглеводнева фракція; V - вуглеводнева фракція; VI - МТБЕ

Цей процес розглядають як найменш енергоємний з усіх розроблених за кордоном. До інших переваг його відносять: низькі капітальні витрати; простоту проведення реакції без застосування трубчастого реактора; високу гнучкість по відношенню до якості використовуваної сировини (вміст ізобутіл у фракції С4 може змінюватися в широких межах - від 5 до 60% мас.); значну економію енерговитрат на стадії вилучення метанолу з відпрацьованої фракції С4 і з МТБЕ при застосуванні в процесі методу адсорбції. Процес складається з трьох стадій: синтезу МТБЕ, відгону фракції С4, вилучення метанолу.

Суміш свіжого (I) і поворотного (II) метанолу з вуглеводневими газами нагрівається в теплообміннику (3) і надходить у два послідовних реактора (1,2), де утворюється МТБЕ. Потім, охолоджуючись в теплообміннику (3), реакційна суміш (III) потрапляє в колону поділу МТБЕ (4), де відділяється ефір (VI), що проходить через теплообмінник (3) і виводиться з установки. Метанол виходить зверху колони, охолоджується в холодильнику (6) і надходить в ємність (5), звідки конденсат направляється назад на поділ (4), а газ направляється на адсорбцію в апарати (7) для вилучення метанолу.

*Процесс IFP*



Рис. 4. Схема процесу синтезу МТБЕ за способом IFP:

1, 2 - відповідно основний і додатковий реактори; 3, 5 - відповідно колони виділення МТБЕ і регенерації метанолу; 4 - апарат для вилучення метанолу промиванням відпрацьованої вуглеводневої фракції водою; 6-холодильник; 7 - ємність; 8 - кип'ятильник; I - вуглеводнева фракція; II - метанол; III - поворотний метанол; IV - відпрацьована вуглеводнева фракція; V - вода; VI - МТБЕ

Передбачає використання двох реакторів: основного і додаткового. Реакцію спочатку ведуть в основному реакторі до певної конверсії, а завершують в додатковому реакторі, розташованому безпосередньо за основним. Поділ продуктів реакції здійснюється в одній ректифікаційної колоні, зверху якої виводиться відпрацьована вуглеводнева фракція, а знизу - МТБЕ.

При використанні в якості сировини фракції С4 каталітичного крекінгу конверсія ізобутіл в основному реакторі складає 92-94%. Сумарна ж конверсія в двох реакторах досягає 99,5-99,8%. Використання метанолу в кількості, близькому до стехіометричного, забезпечило можливість застосування для його вилучення енергетично менш ємного процесу - адсорбції.

Потоки вуглеводневої фракції (I) і метанолу свіжого і поворотного (II, III) змішуються і надходять послідовно в систему реакторів (1,2). Потім шихта надходить в колону виділення МТБЕ (3). Знизу колони (3) виводиться потік МТБЕ (VI). Несконденсировавшиеся вуглеводнева фракція надходить в апарат (4) для отримання метанолу промиванням водою (V). Відпрацьована фракція (IV) виводиться з установки, а суміш метанолу з водою надходить в колону регенерації метанолу (5). У колоні відбувається поділ: поворотний метанол (III) направляється на змішання, а відокремлена вода (V) надходить на промивання колони (5).

*Процес фірми «Devi MacKy»*

Великотоннажні виробництва МТБЕ (потужністю до 500 тис.т / рік), введені в експлуатацію в останні роки, засновані на застосуванні в якості вуглеводневої сировини н-бутану, в тому числі отриманого безпосередньо на газових родовищах. Остання стадія здійснюється при відносно низькому тиску в рідкій фазі при температурі нижче 100 ° С в присутності кислотного каталізатора (іоніту). МТБЕ виділяється з реакційної суміші в ректифікаційної колоні. Гнучкість процесу забезпечується можливістю включення в нього стадії отримання метанолу, і використанням ізобутілу з інших джерел.

**Ізомерізація**

**н-бутана**

***Розділенняе***

**Дегідрування ізобутана**

***Розділенняе***

**Синтез МТБЕ**

**Синтез метанола**

Н-бутан

Метан

Суміш іизо-бутана з інших джерел

МТБЕ

Продукти крекінгу

Метанол

Ізобутенова фр-я з інших джерел

Ізобутан

Рис 5. Поточна схема процесу синтезу МТБЕ з н-бутану за методом фірми «Devy MacKy»

*Процес по НІІМСК*



Рис. 6. Схема процесу синтезу МТБЕ за методом НІІМСК:

- Реакційно-ректифікації апарат; 2 - абсорбційна колона вилучення метанолу промиванням відпрацьованої вуглеводневої фракції водою; 3 - колона регенерації метанолу; 4 - холодильник; 5 - ємність; 6 - кип'ятильник; 7 - теплообмінник; I - вуглеводнева фракція; II - метанол; III - МТБЕ; IV - відпрацьована вуглеводнева фракція; V - вода; VI - поворотний метанол.

Цей процес заснований на використанні вітчизняного формованого сульфокатіоніта, що відрізняється високою активністю, тривалим терміном служби, зручними розмірами і формою гранул, що сприяло створенню досить ефективною конструкції реактора. Застосований в процесі метод «каталітичної перегонки» дозволяє досягти конверсії ізобутіл 99% і вище.

Схема процесу включає дві колони: абсорбційну для вилучення і ректификационную для регенерації метанолу. Промивна вода і метанол повертаються в технологічний цикл. Сировиною для отримання МТБЕ можуть служити фракції С4 різного походження з вмістом ізобутіл 10-65% (мас.).

Поряд з МТБЕ ступенем чистоти 97-99% як компонента моторного палива справжня технологія дозволяє отримувати МТБЕ високого ступеня чистоти не менше 99,5%, що досягається додатковим очищенням продукту в окремій ректифікаційної колоні.

Реакційно-колона ректифікації (1) складається з реакційного простору з катализаторную шаром формованого сульфокатіоніта і ректифікованого блоку. Суміш метанолу чистого і поворотного (II, VI) надходить в колону в верхню частину реакційного простору, а вуглеводнева фракція (I) в нижню. Після протікання реакції в ректифікаційної блоці відбувається відділення ефіру і непрореагировавших компонентів. МТБЕ (III) виводиться знизу колони і з установки. Відпрацьована фракція надходить в абсорбційну колону (2) вилучення метанолу промиванням водою (V). Зверху колони виводиться відпрацьована вуглеводнева фракція (IV), а суміш метанолу з водою надходить в колону регенерації метанолу (3). У колоні відбувається поділ: поворотний метанол (VI) направляється на змішання, а відокремлена вода (V) надходить в абсорбційну колону (2).

*Процес фірми «Arco».*

Виробництво МТБЕ цим методом здійснюється з бутенових фракцій піролізу і каталітичного крекінгу і супроводжується отриманням бутена-1 високої чистоти. Взаємодія метанолу з ізобутеном в даному процесі протікає в рідкій фазі при пропущенні суміші реагентів через стаціонарний шар каталізатора типу сульфокатіоніта. Ізобутіл в складі фракції С4 і метанол подаються в реактор в строго контрольованому співвідношенні. Для зняття тепла екзотермічної реакції і підтримки необхідної температури в конструкції реактора передбачена система охолодження. За даними фірми, для успішного проведення процесу необхідна ретельна осушка сировини.

Залежно від режиму процесу конверсія ізобутіл коливається від 90 до 99%, чистота МТБЕ становить не нижче 99%. Основними домішками в товарному продукті є діізобутен і трет-бутиловий спирт. Однак вони практично не погіршують якості МТБЕ, оскільки є високооктановими компонентами автомобільних бензинів. А зміст метанолу в суміші н-бутен не перевищує 10 мл / м3.

*Процес фірм «Union Carbide» і «Arco».*

У цьому процесі метанол, що міститься в відпрацьованої фракції С4, передбачено видаляти селективної адсорбцією. Для цього відпрацьовану фракцію пропускають через шар молекулярних сит. Десорбція метанолу здійснюється потоком свіжої вуглеводневої фракції. Процес реалізований на установці фірми «Valero Refining Co» в США. Потужність її 150 т / добу.

*Процес фірм «New Chem.» І CRL.*

Передбачає застосування принципу «каталітичної перегонки». Каталізатор знаходиться в упаковках зі скловолокна, поміщених у склянки з металевої сітки. Такі склянки горизонтальними шарами заповнюють всю катализаторную зону реактора. При цьому каталізатор не стосується стінок реактора, внаслідок чого зменшується корозія.

Дані фірми в 1983 р розробили новий варіант одноступінчастого процесу, названого «МТБЕ-плюс». Цей процес полягає в каталітичному взаємодії метанолу та ізобутіл з одночасною дистиляцією продуктів, що забезпечується виділяється в процесі теплом. Реакція протікає практично до кінця, оскільки утворений продукт, що складається з МТБЕ (85%) і діізобутена (15%), безперервно виводиться із зони реакції. Про освіту трет-бутилового спирту відомості не наводяться.

*Процес фірми «Texaco».*

В даному процесі в якості сировини використовують фракцію С4 піролізу рідких вуглеводнів. Поряд з нею можна використовувати нізкоконцентрірованной по ізобутену суміш фракцій С4 з декількох установок каталітичного крекінгу і піролізу. З реакційної суміші водної промиванням абсорбують метанол, що не прореагував, який потім виділяють з водного розчину в ректифікаційної колоні і повертають в процес. Органічна фаза абсорбційної колони розділяється ректифікації в окремій колоні на головний продукт і товарний МТБЕ.

## 1.2. Огляд патентної літератури

Сутність винаходів описана в таблиці 3.

Табл. 3 Огляд патентної літератури РФ

| № з/п | Назва винаходу | Сутність винаходу |
| --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ високооктанові кисневмісні бензинів, що містить етил-трет-бутиловий етер (ЕТБЕ)  Заявка: **2008107666/04,**  27.02.2008 | Винахід відноситься до отримання високооктанових кисневмісних компонентів бензину. Описана високооктанові добавка, яка містить етил-трет-бутиловий ефір, отримана шляхом хімічного контактування ізобутенсодержащіх вуглеводневих сумішей і етанолу з кислим (і) іонітні (і) каталізатором (ами) при температурі (30 ÷ 100) ° С, тиску (0,5 2,0) МПа, об'ємної швидкості подачі сировини (3,5 ÷ 10,0 годину-1) і мольному співвідношенні етанолу, поданого і реціклового, до ізобутену (0,95 ÷ 1,1): 1,0. Реакцію проводять в одній або двох прямоточних реакційних зонах з наступним відділенням непрореагировавших вуглеводнів C4 в ректифікаційної зоні і виведенням готового продукту з низу ректифікаційної зони. Вище точки подачі реакційної маси з ректифікаційної зони відбирають бічний потік в кількості (5,0 ÷ 15,0)% і направляють в першу по ходу (або єдину) прямоточну реакційну зону. Технічний результат: спрощення технології процесу, підвищення продуктивності установки і отримання концентрованого 99,0% етил-трет-бутилового ефіру  Приклад 1 (по прототипу).  Використовують вуглеводневу суміш (потік F), що містить ізобутіл - 45,0%, ізобутанів - 55,0%. Переробку здійснюють згідно фіг.2 (прототипу).  В реактори Р-1, Р-2 завантажений сульфокатіонітний каталізатор Амберліст-35. Загальна кількість поданих в систему потоків Е і F відповідає МО етанол: ізобутіл = 1,05: 1,0. Співвідношення потоків 2а і 2б становить 14,8: 1,0.  Знімання тепла в трубчастому реакторі Р-1 здійснюють за рахунок розігріву реакційної суміші від температури 45 ° С на вході і до 62 ° С на виході з апарату, а також за рахунок циркуляції частини охолодженої до 45 ° С реакційної суміші на вхід в реактора. У реакторі Р-1 підтримують МО етанол: ізобутіл на вході 0,97: 1,0, навантаження 2,0 л / л кат.ч, при цьому конверсія ізобутіл становить 87,0%.  У реакторі Р-2 підтримують умови, близькі до ізотермічним, за рахунок циркуляції теплоносія через термостатіруемого сорочку реактора.  У реакторі Р-2 температура на виході 45 ° С, навантаження 1,0 л / л кат.ч. Сумарна конверсія ізобутіл в реакторах Р-1 і Р-2 - 94,0%.  У додатковій реакційної зоні Р-3 мольное ставлення етанол: ізобутіл на вході 1,5: 1,0, температура на виході 61 ° С, навантаження 1,1 л / л кат.ч, конверсія ізобутіл в Р-3 - 90,0 %.  Як дистиляту колони К-1, в кількості 0,83 кг / кг F відбирають вуглеводневий потік, що містить в основному изобутан, 1,3% ізобутіл, а також 0,5% етанолу.  З куба колони К-1 в кількості 0,56 кг / кг F відбирають продукт, до складу якого 96,8% етил-трет-бутилового ефіру і 3,0% етанолу.  Приклад 2  Суміш вуглеводнів C4 F (потік 1) з вмістом 55,0 мас.% Ізобутану і 45,0 мас.% Ізобутіл переробляють згідно фіг.1. Трубне простір реакторів 4 і 6 заповнене дрібнозернистим каталізатором «Пьюролайт Ст-175». Каталізатор є стирол-дівінільний сополимер з сульфонового групами, СОЕ = 5,0 мг · екв Н + / г каталізатора.  Робоча напрямок потоку шихти зверху вниз. Етанол (потік 2 і потік 3) подають в кількості 0,461 кг / кг F. Концентрація етанолу в шихті 27,99 мас.%, Ізобутіл 30,90 мас.%. Мольне співвідношення на вході в реактор 4 етанолу і ізобутіл становить 1,1: 1,0. Об'ємну швидкість подачі шихти витримують 8,0 годину-1.  При проходженні через шар каталізатора при температурі 80 ° С в реакторі 4 і 55 ° С в реакторі 6 протікає реакція етерифікації ізобутіл з етанолом з утворенням етил-трет-бутилового ефіру (ЕТБЕ). Тиск в реакторі 4 витримують 1,7 МПа, в реакторі 6 тиск 1,4 МПа.  Витримування оптимальних тиску, температури і швидкості подачі сировини забезпечує високу селективність процесу і виключає утворення висококиплячих олігомерів изобутилена, спрощує технологію - замість трьох реакційних зон застосовуються дві.  Конверсія ізобутіл (загальна) 98,5%.  Реакційну суміш направляють на колону 8, де по верху виводять потік 9 в кількості 0,556 кг / кг F, що містить 98,5 мас.% Ізобутану, 1,0 мас.% Ізобутіл, 0,45 мас.% Етанолу. Боковим відбором виводиться потік 3 в кількості 0,09 кг / кг F (14% від непрореагировавших вуглеводнів C4).  З куба колони 8 в кількості 0,813 кг / кг F (потік 10) відбирають ЕТБЕ з вмістом основної речовини 99,1% і етанолу 0,3%.  Приклад 3.  Суміш вуглеводнів C4 F (потік 1) з вмістом 60,0 мас.% Ізобутану і 40,0 мас.% Ізобутіл переробляють згідно фіг.2. Трубне простір реактора заповнене дрібнозернистим каталізатором «Пьюролайт Ст-175».  Робоча напрямок потоку шихти зверху вниз. Етанол (потік 2 і потік 3) подають в кількості 0,384 кг / кг F. Концентрація етанолу в шихті 26,23 мас.%, Ізобутіл 29,0 мас.%. Мольне співвідношення на вході в реактор 4 етанолу і ізобутіл становить 1,1: 1,0. Об'ємну швидкість подачі шихти витримують 4,0 годину-1.  Температуру в реакторі 4 витримують 70 ° С, тиск 1,3 МПа. Конверсія ізобутіл 98,5%.  Реакційну суміш направляють на колону 8, де по верху виводять потік 7 в кількості 0,606 кг / кг F, що містить 98,8 мас.% Ізобутану, 0,80 мас.% Ізобутіл, 0,40 мас.% Етанолу. Боковим відбором виводиться потік 3 в кількості 0,056 кг / кг F (8,0% від непрореагировавших вуглеводнів C4).  З куба колони 8 в кількості 0,722 кг / кг F (потік 9) відбирають ЕТБЕ з вмістом основної речовини 99,1% і етанолу 0,4%.  Приклад 4.  Суміш вуглеводнів С4 F (потік 1) з вмістом 60,0 мас.% Ізобутану і 40,0 мас.% Ізобутіл переробляють згідно фіг.1. Трубне простір реакторів заповнене дрібнозернистим каталізатором «Пьюролайт Ст-175».  Етанол (потік 2 + 3) подають в кількості 0,383 кг / кг F.  Концентрація етанолу в шихті 23,9 мас.%, Ізобутіл 29,1 мас.%. Мольне співвідношення на вході в реактор 4 етанолу і ізобутіл становить 1,0: 1,0. Об'ємну швидкість подачі шихти витримують 7,0 годину-1.  Температура в реакторі 4 80 ° С і 50 ° С в реакторі 6. Тиск в реакторі 4 витримують 1,6 МПа, в реакторі 6 тиск 1,3 МПа.  Конверсія ізобутіл (загальна) 98,0%, конверсія етанолу 97,3%.  Реакційну суміш направляють на колону 8, де по верху виводять потік 9 в кількості 0,605 кг / кг F, що містить 99,0 мас.% Ізобутану, 0,90 мас.% Ізобутіл, 0,10 мас.% Етанолу. Боковим відбором виводиться потік 3, в кількості 0,06 кг / кг F (10% від непрореагировавших вуглеводнів C4).  З куба колони 8 в кількості 0,718 кг / кг F (потік 10) відбирають ЕТБЕ з вмістом основної речовини 99,3% і етанолу 0,1%.  Приклад 5.  Здійснюють, як описано в прикладі 2 (згідно фіг.1). Відрізняється тим, що трубне простір реакторів заповнене дрібнозернистим каталізатором «Амберліст- 35», СОЕ 5,5 мг · екв] H + / г каталізатора.  Як вуглеводневої сировини використовують C4 - фракцію дегідрірованія изобутана. Зміст ізобутіл становить 25,0%, ізобутану 75,0% (потік 1). Етанол (потік 2) подають в кількості 0,199 кг / кг F. Концентрація етанолу в шихті 16,61%, ізобутіл 20,85%. Мольне співвідношення на вході в реактор 4 етанолу і ізобутіл становить 0,97; 1,0. Об'ємну швидкість подачі шихти витримують 5,0 годину-1.  Температуру в реакторі 4 витримують 70 ° С, в реакторі 6 55 ° С. Тиск в реакторі 4 витримують 1,3 МПа, в реакторі 6 тиск 1,1 МПа. Конверсія ізобутіл 96,2%, етанолу 98,6%.  По верху колони 8 виводять потік 9 в кількості 0,761 кг / кг F, що містить 98,62 мас.% Ізобутану, 1,12% ізобутіл і 0,26% етанолу.  З куба колони 8 в кількості 0,439 кг / кг F відбирають потік 10 високооктанову суміш, що включає 99,3% ЕТБЕ і 0,1% етанолу.  Приклад 6  Вуглеводневу сировину - фракцію C4 з вмістом ізобутіл 99,0% переробляють згідно фіг.2 з використанням одного кожухотрубного реактора, заповненого каталізатором «Пьюролайт Ст-175» аналогічно прикладу 2. |
|  |
| 2 | СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ вуглеводневої суміші  Заявка: 2003106446/04, 11.03.2003 | Використання: нафтохімія. Сутність: проводять переробку вуглеводневої суміші, що містить з- і нормальні бутени і, можливо, бутан, що включає як мінімум дві стадії контактування з твердим (і) висококислотний (і) каталізатором (ами). Суміш спочатку піддають переробці на стадії (ях) переважного перетворення ізобутіл, від продукту (ів) відганяють суміш непрореагировавших вуглеводнів С4, яку потім піддають рідкофазної переробці на стадії (ях) переважного перетворення н-бутен, і від продукту відганяють не прореагували вуглеводні, що містять переважно бутан . На стадії (ях) переважного перетворення ізобутіл контактування проводять в присутності води і / або спирту C1-С2 в кількості, достатній для перетворення більшої частини ізобутіл в трет-бутанол та / або алкіл-трет-бутиловий ефір, на стадію переважного перетворення н-бутен подають суміш непрореагировавших вуглеводнів, що містить не більше 8% ізобутіл і домішки води і / або спирту, з попередньої (їх) стадії (й) і більшу частину н-бутен перетворюють в димери і содімери н-бутен при температурі як мінімум на 15 ° с вищою, ніж на стадії (ях) переважного перетворення ізобутіл. Технічний результат: перетворення трет-алкенів в кислородсодержащие продукти, що володіють високими октановими числами. |

Слід відмітити, що всі представлені патенти використовують класичний підхід до вже існуючих методів виробництва етерів , хоча, безперечно, вони відрізняються один від одного. Усі патенти направлені на виробництво високооктанового та екологічного палива Також в патентах не надаються конкретні економічні переваги процесів тому достатньо важко оцінити перспективність їх розробки.

# 2 Обґрунтування обранного напрямку роботи

Етил-трет бутиловий етер (ЕТБЕ) є більш цікавим для виробництва, ніж МТБЕ, саме з екологічної точки зору. ЕТБЕ містить в своєму складу функціональну групу етилового спирту, який є значно більш безпечним, чим метанол. В контексті прагнення України до євроінтеграції, українські підприємства (НПЗ) повинні переорієнтувати свої виробництва під ЕТБЕ.

Наприклад, Лисичанський НПЗ, в разі відновлення його роботи, має потужності із виробництва МТБЕ. Цілком можливо на цій установці за умови коректної зміни технологічного режиму виробляти ЕТБЕ.

При цьому необхідно вирішити ряд принципових питань: знайти аналогію промислового переведення виробництва МТБЕ під ЕТБЕ, організувати на заводі процес видалення вологи з етанолу. Абсолютування спирту є достатньо складним процесом, не проводиться зазвичай при виробленні етанолу, але потрібно для виробництва ЕТБЕ і потребує окремого вивчення.

Наявну на Лисичанському НПЗ схему виробництва МТБЕ необхідно перерахувати під нову сировину – абсолютований етанол. Треба підібрати каталізатор для виробництва ЕТБЕ, визначитись із нормами технологічного режиму та розрахувати, чи спроможне наявне на заводі устаткування виробляти задану кількість ЕТБЕ.

В техніко-економічному обґрунтуванні треба довести, що виробництво ЕТБЕ не буде мати негативного економічного ефекту. В умовах сучасної української економіки ЕТБЕ навіть більш вигідний, бо етанол є вітчизняною сировиною, а імпортний метанол обкладається акцизом. Наявні в Україні потужності з виробництва метанолу не дозволять виробляти його для потреб НПЗ. З огляду на всі перелічені факти, виробництво ЕТБЕ уявляється перспективним і модернізація установки МТБЕ Лисичанського НПЗ є доцільною.

# 3 Теоретична частина

## 3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що застосовуються в роботі та будуть використані і вироблені в виробництві ЕТБЕ

Таблиця 3.1. Характеристики сировини

| Найменування сировини, показників якості.  Одиниці виміру показників якості | Значення  показників якості сировини | Номери стандартів  або ТУ, марка, сорт, вимогам яких відповідає сировину | Вимоги до умов  транспортування і зберігання сировини |
| --- | --- | --- | --- |
| 1. Бутан-бутиленова фракція (ББФ) секції 300 установки Г-43-107 М / 1 - вуглеводневий склад: |  | ТУ 38.101498-79 Изм. 1,2 и  3 (марка А) | Виробляється на ВАТ ЛІНОС. Надходить по трубопроводу з секції 300 і застосовується в якості сировини для виробництва ЕТБЕ |
| * масова частка суми СЗ. % не більше | 3 |
| * масова частка бутиленов,% не менше | 35.0 |
| * у т. ч. масова частка ізобутілена,% не менше | 12.0 |
| * в т. ч. масова частка дивініла. % не більше | 0,5 |
| * масовая частка суми С5 і више, % не більше | 1,5 |
| * Масова частка сірководню і меркаптанової сірки,% не більше | 0,02 |
| * в т. ч. Н2S, % не більше | 0,003 |
| * массовая доля азотсодержащих соединений в % не более | 0,001 |
| 1. Спирт етиловий ректифікований технічний |  | ГОСТ 18300-987, Вищий сорт | Транспортування залізницею здійснюють згідно з правилами перевезення небезпечних вантажів і рідких вантажів наливом у вагонах-цистернах і бункерних напіввагонах. Транспортування в бочках бутлях і флягах автомобільним транспортом і наливом в автоцистернах здійснюють відповідно до правил перевезення вантажів, що діють на даному виді транспорту.  Зберігання на складах в спеціально обладнаних і призначених для нього металевих резервуарах відповідно до правил приймання, зберігання, відпуску, транспортування та обліку етилового спирту, затвердженими в установленому порядку. |
| * Об'ємна частка етилового спирту,%, не менше | 96,2 |
| * Проба на окислюваність, хв, не менше | 15 |
| * Масова концентрація альдегідів в безводному спирті, мг / дм3. не більше | 4 |
| * Масова концентрація сивушного масла в безводному спирті, мг / дм '. не більше | 4 |
| * Масова концентрація кислот в перерахунку на оцтову кислоту в безводному спирті,   мг / дм3, не більше | 15 |
| * Масова концентрація складних ефірів в безводному спирті,   мг / дм3. не більше | 30 |
| * Масова концентрація сухого залишку, мг / дм3, не більше | 4 |
| * Масова конц ентрація сірки, мг / дм3, що не более | відсутність |
| * Масова концентрація лугу в перерахунку на NаОН, мг / дм3, не більше | відсутність |
| 3. Спирт етиловий осушене |  | Виробляється на даному підприємстві | Зберігання на складах в спеціально обладнаних і призначених для нього металевих резервуарах відповідно до правил приймання, зберігання, відпуску, транспортування та обліку етилового спирту, затвердженими в установленому порядку |
| * Масовий вміст води,%, не більше | 0,4 |
| * Масовий вміст компонентів - водоуводітелей (при азеотропной осушування),%, не більше: | 2.5 |
| * бензола | 0,5 |
| * ЕТБЕ | 1,0 |
| * р-ізоаміленів | 1,0 |
| * Масовий вміст вуглеводнів С4,% | не нормується |

Таблиця 3.2. Характеристики продуктів

| Найменування сировини, показників якості.  Одиниці виміру показників якості | значення  показників якості сировини | номери стандартів  або ТУ, марка, сорт, вимогам яких відповідає сировину | Вимоги до умов  транспортування і зберігання сировини |
| --- | --- | --- | --- |
| Етил-трет-бутиловий ефір |  | Виробляється На даному підприємстві | Високооктановий ефірний компонент.  Прямує через склад на компаундування бензинів |
| * Масовий вміст основної речовини,%, не менше | 96.0 |
| * Масова частка вологи,%, не більше | 0.1 |
| * Масова частка спиртів,%, не більше | 2.5 |
| * Масова частка ДЕЕ,% не більше | 0.3 |
| * Масова частка вуглеводнів С4 + С8,%, не більше | 0.5 |
| * Без урахування вуглеводнів С5 |  |
| 2. Бутан-бутиленова фракція після блоку ЕТБЕ  2.1 Вуглеводневий склад: |  |  | Компонент зрідженого побутового газу або в якості сировини алкілування і ін. Нафтохімічних процесів |
| * Масова частка суми СЗ,%, не більше | 5.0 |
| * Масова частка бутиленів,%, її менш | 25.1 |
| * масова частка ізобутилена,%, не більше | 1.5 |
| * Масова частка дивинила,%, не більше | НЕ нормуєтся |
| * Масова частка суми С5 і вище,% не більше | 1.8 |
| 2.2 Масова частка сірководню і меркаптанової сірки,%, не більше | 0.013 |  |  |
| 2.3 Масова частка кисневмісних сполук (ЕТБЕ, етанол, ДЕЕ, ТБС),%, не більше | 0.3 |
| 2.4 Зміст вільної води | відсутні |
| 2.5 Зміст лугу | відсутні |

Таблиця 3.3. Характеристики основних та допоміжних матеріалів

| Найменування допоміжних матеріалів, показників якості. Одиниці виміру показників якості. | Значення показників якості матеріалів | | | | Номери стандартів, ТУ, марка, сорт, вимогам яких відповідають матеріали | Вимоги до умов зберігання і транспортування матеріалів |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1.1. Каталізатор КІФ-Т | марка А1 | марка А2 | | Марка А1 регенери рованный | ТУ 38.50310-94 изм. 1,2 | Іонітний формований каталізатор КІФ-Т привозиться з заводу-виготовлювача в м'яких контейнерах типу МКР-1 (маса 250 кг) залізничним транспортом. зберігання  здійснюється в опалювальних приміщеннях без доступу світла. Вивантаження каталізатора з контейнера здійснюється за допомогою автонавантажувача. Для підняття каталізатора на позначку реакційної зони використовується електроталь. Кут природного укосу каталізатора становить 25-30 градусів. |
| зовнішній вигляд | Циліндричні гранули сірого або чорного кольору | | | |
| * гранулометричний склад: |  |  | |  |
| а) розмір гранули, мм   * - діаметр | 5-8 | 2,5-4,5 | | Не опр. |
| * Довжина | 5-15 | 3-15 | | Не опр. |
| ёб) масова частка робочої фракції. % не менше | 85 | 85 | |  |
| * Повна статична обмінна ємність, мг-екв / г, не менше | 3,5 | 3,5 | | 3,5 |
| * Каталітична активність,%, не менше | 70 | 75 | | 65 |
| * Насипна щільність, г / см3, не більше | 0,75 | 0,75 | | 0,75 |
| * Масова частка вологи,%, не більше | 30-60 | 30-60 | | 30-60 |
| * Масова частка вільної сірчаної кислоти,%, не більше | 0,5 | 0,5 | | 0,5 |
| * Масова частка розчинних компонентів,%, не більше | 8 | 8 | | Не опр. |
| 1.2 Каталізатор КУ-2ФПП | | | | | | |
| зовнішній вигляд | рмі циліндрів світло  сірого або светложелтого кольору | | Гранули в (формі кілець світло-сірого, темно-сірого і світло-жовтого кольору | | ТУ 2174-022-  05842324-2001  ТУ 38.403261-90изм. 1-6 |  |
| гранулометричний склад |  | |  |  |
| а) розмір гранул, мм | 5-7 | | 9-13 | 11-16 |
| - діаметр гранул | - | | 3,6 | 6-9 |
| - діаметр отворів | 5-10 | | 8-15 | 10-18 |
| - довжина гранул | - | | 2,0 | 2,5 |
| - товщина стінки, не менше | 85 | | 85 | 85 |
| б) масова частка робочої фракції,% не менше |  | |  |  |
| - повна статична обмінна ємність, мг-екв / г. не менше | 2,5 | | 2,5 | 2,5 |
| * Каталітична активність,%, не менше | 55 | | 55 | 55 |
| - насипна щільність, г / см, не більше | 0,6 | | 0,6 | 0,6 |
| -масова частка вологи,%, не більше | 30 | | 30 | 30 |
| * Масова частка вільної сірчаної кислоти,%, не більше | Не нормується | | | |
| 2. Бензол |  | | | | ГОСТ 9572-77 вищій або 1-й сорт |
| * Масова частка основної речовини%. не менше | 99,5 | | | |
| * Температура кристалізації, ° С, не нижче | 5,3 | | | |
| * Щільність при 20 ° С, г / см3 | 0,877-0,880 | | | |
| * Масова частка загальної сірки,%, не більше | 0,00015 | | | |
| * Масова частка сірководню і меркаптанів | відсутній | | | |
| 3.Фракція ізоаміленовая. отримують дегідруванням ізопентану |  | | | | ТУ 38.103390-83 |
| * - Масова частка вуглеводнів С4. * - %, не більше | 1,0 | | | |
| * - Масова частка пентанів,%, не * - більш | 17,0 | | | |
| * - Масова частка суми амиленом (з- і нормальних),%, не менше | 79 | | | |
| * - - Масова частка ізопрену,%, не * - більш | 2,0 | | | |
| * - Масова частка вуглеводнів С6 і * - Вище. %, не більше | 0,5 | | | | ОСТ 108.034.02-75 Изм. 1 |
| * - Масова частка відстоювати вологи,% | відсутній | | | |
| 4. Хімочищеної вода - жорсткість загальна, мкг-екв / кг, не більше | 10 | | | |  |  |
| * Масова концентрація сполук заліза (в перерахунку на залізо) мкг / кг, не більше | 100 | | | |  |
| * Масова концентрація розчиненого кисню, мкг / кг, не більше | 50 | | | |  |
| * - pH при 25°С, не менше | 8,5 | | | |  |
| * Масова концентрація речовин, що екстрагуються ефіром, мкг / кг, не більш, | 1,0 | | | |  |
| * Масова частка нітриту (в перерахунку на NО2), кг / кг, не більш, | 30 | | | |  |
| * Масова концентрація вільної вуглекислоти, мкг / кг | 40 | | | |  |
| 5. Азот  вміст,% об. |  | | | | ГОСТ 9293-74 Система енергозабезпечення підприємства |
| * кисень | 0,005-0,4 | | | |
| * Азот | 99,964-99,6 | | | |
| * С02 | 0,001-0,005 | | | |
| * Точка роси, ° С, не вище | -40 | | | |
| 6. Повітря технологічний -точка роси, ° С, не вище | -40 | | | | Система энергоснабжения предприятия |
| 7. Повітря КВП -точка роси, ° С, не вище | -40 | | | | ГОСТ17433-80 |
| Примітка:  1.1 Показник «Гранулометричний склад» для регенерованого каталізатора всіх марок не визначають.  2. Норма за показником «Масова частка вологи» для регенерованого каталізатора всіх марок - 30-60%.   1. 3. Визначення показника «Масова частка вільної сірчаної кислоти» проводять на вимогу споживача | | | | | | |

## 3.2 Термодинаміка процесу

Процес виробництва ЕТБЕ має свої технологічні та режимні параметри.

Основна реакція синтеза ЕТБЕ із етанолу та ізобутилену

С2Н5ОН+ і-С4Н8= С6Н13ОН

Ентальпія реакції кДж/моль(ккал/моль)

В рідкій фазі вона скаладає 25оС -35,0 (-8,36), 50оС -36,8 (-8,8).

В паровій фазі 25оС -62,4 (-14,9),

Побічні реакції

Димеризація ізобутилена

і-С4Н8=С8Н16

Ентальпія реакції кДж/моль(ккал/моль):

В рідкій фазі вона складає 25оС -88,0 (-21,0), 70оС -88,0 (-21,0).

В паровій фазі вона складає 25оС -81,8 (-19,5), 70оС -86,8 (-20,7).

Гідротація ізобутілена

і-С4Н8+ Н2О= трет С4Н9ОН

Ентальпія реакції кДж/моль(ккал/моль):

В рідкій фазі вона складає 70-90оС -47,0 (-11,2).

Міжмолекулярна дегідратація етенола з отриманям діетилового ефіра

С2Н5ОН= С2Н5-О- С2Н5 + Н2О

У процесі синтезу ЕТБЕ можливе утворення побічних продуктів за рахунок взаємодії інших ненасичених вуглеводнів С4, С5, присутніх у вихідній фракції, з етанолом з утворенням відповідних ефірів.

Однак конверсії н-алкенів до відповідних ефіри досить незначні (менше 0,5%), а концентрація дієнових вуглеводнів у вихідних фракціях обмежується спеціальними вимогами.

Розрахунок рівноважного складу продуктів для основної реакції синтезу ЕТБЕ проводився за допомогою програми «Расчет химического равновесия» (спеціалізоване програмне забезпечення, надане СНУ ім. В. Даля від ТОВ НЦДР «РІЗІКОН» для навчальних потреб).

Інтерфейс програми представлений на рисунку 3.1. Програма дає можливість вибору речовин із бази даних, що містить понад 5 тисяч найменувань. Існує можливість задання наступних параметрів: температура, тиск, мольне співвідношення речовин в вихідній суміші. Розрахунок проводиться як в ізотермічному, так і в адіабатичному режимах. Визначається рівноважний склад суміші при заданих параметрах в паровій та рідкій фазах та тепловий ефект процесу, або зміна температури при адіабатичному розрахунку.

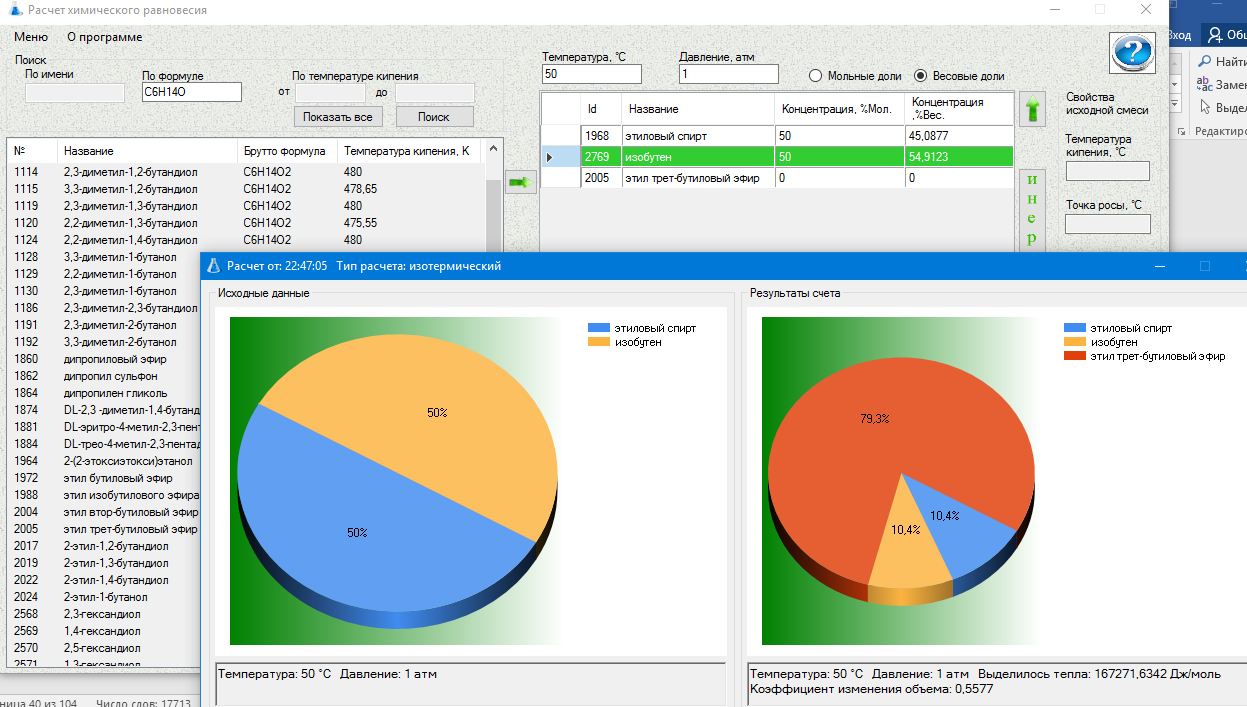


Рис. 3.1 Інтерфейс програми «Расчет химического равновесия» (спеціалізоване програмне забезпечення, надане СНУ ім. В. Даля від ТОВ НЦДР «РІЗІКОН» для навчальних потреб)

## 3.4 Динаміка процесу (вплив основних технологічних параметрів на рівноважний склад продуктів)

**Температура процесу.**

Розрахунок рівноважного складу продуктів при зміненні температури в інтервалі 50-1500С та тиску 1 МПа (орієнтовний тиск майбутнього промислового виробництва) наведений в таблиці 3.4. Розрахунок був проведений в ізотермічному режимі при мольному співвідношенні етанол/ізобутілен = 1/1.

Таблиця 3.4. Тепловий ефект та рівноважний склад суміші для реакції С2Н5ОН+ і-С4Н8= С6Н13ОН в залежності від температури (Тиск 1 МПа, мольне співвідношення етанол/ізобутілен = 1/1, режим ізотермічний)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | t, 0C | Склад пару, % мол. | | | Склад рідини, % мол. | | | Тепловий ефект, Дж/моль |
| С2Н5ОН | і-С4Н8 | С6Н13ОН | С2Н5ОН | і-С4Н8 | С6Н13ОН |
| 1 | 50 | - | - | - | 3,33 | 3,33 | 93,33 | -180817 |
| 2 | 60 | - | - | - | 4,29 | 4,29 | 91,41 | -176397 |
| 3 | 70 | - | - | - | 5,42 | 5,42 | 89,1 | -171342 |
| 4 | 80 | - | - | - | 6,7 | 6,7 | 86,53 | -165650 |
| 5 | 90 | - | - | - | 8,21 | 8,21 | 83,56 | -159339 |
| 6 | 100 | - | - | - | 9,86 | 9,86 | 80,30 | -153387 |
| 7 | 110 | - | - | - | 11,67 | 11,67 | 76,7 | -149978 |
| 8 | 120 | - | - | - | 13,6 | 13,6 | 72,8 | -145845 |
| 9 | 130 | 1,44 | 94,9 | 3,65 | 32,8 | 30,9 | 36,2 | -75975 |
| 10 | 140 | 41,24 | 41,24 | 17,5 | - | - | - | -31459 |

Аналіз отриманих даних показує, що реакція є екзотермічною, її тепловий ефект в незначній мірі змінюється при підвищенні температури від 50 до 1200С і далі різко зменшується. При тиску 1 МПа реакція перебігає в рідкій фазі до температури 120-1300С. Підвищення температури призводить до зменшення рівноважного виходу продукту, тому реакцію доцільно вести при як можна меншій температурі. При підвищенні температури понад 1200С реакція переходить із рідкої до парової фази і вихід продукту різко зменшується. Тобто в промисловості процес треба проводити, намагаючись не переводити процес в парову фазу: не допускати різкого зменшення тиску та різкого підвищення температури.

**Тиск процесу**

Розрахунок рівноважного складу продуктів при зміні тиску в інтервалі 0,1-1,5 МПа та температурі 800С (орієнтовна температура майбутнього промислового виробництва) наведений в таблиці 3.5. Розрахунок був проведений в ізотермічному режимі при мольному співвідношенні етанол/ізобутілен = 1/1.

Таблиця 3.5. Тепловий ефект та рівноважний склад суміші для реакції С2Н5ОН+ і-С4Н8= С6Н13ОН в залежності від тиску (Температура 800С, мольне співвідношення етанол/ізобутілен = 1/1, режим ізотермічний)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Р, МПа | Склад пару, % мол. | | | Склад рідини, % мол. | | | Тепловий ефект, Дж/моль |
| С2Н5ОН | і-С4Н8 | С6Н13ОН | С2Н5ОН | і-С4Н8 | С6Н13ОН |
| 1 | 0,1 | 35,06 | 35,06 | 29,86 | - | - | - | -55459 |
| 2 | 0,3 | 1,25 | 87,03 | 11,7 | 16,4 | 16,34 | 67,23 | -140789 |
| 3 | 0,5 | - | - | - | 6,73 | 6,73 | 86,5 | -171215 |
| 4 | 0,7 | - | - | - | 6,73 | 6,73 | 86,5 | -165650 |
| 5 | 0,9 | - | - | - | 6,73 | 6,73 | 86,5 | -165650 |
| 6 | 1,5 | - | - | - | 6,73 | 6,73 | 86,5 | -165650 |

При збільшенні тиск процес впевнено переходить в рідку фазу вже при 0,5 МПА. При тиск на рівні 0,7 МПа та вище досягається гранично можливий рівноважний вихід ЕТБЕ 86,5%, який не можна підвисити тільки подальшим збільшенням тиску. Тепловий ефект реакції при цьому також перестає збільшуватись та стабілізується на рівні 165 кДж/моль.

**Мольне співвідношення реагентів.**

Класичним шляхом збільшення рівноважного виходу продукту є використання надлишку одного із реагентів. В виробництві ЕТБЕ раціонально застосовувати надлишок ізобутилену як більш дешевого із реагентів. При цьому непрореагувавший реагент можна як направити на виділення та рецикл, так і використовувати в якості палива в паливній системі НПЗ. Доцільність визначається техніко-економічними розрахунками.

Розрахунок рівноважного складу продуктів при зміні мольного надлишку ізобутілену в інтервалі 1-1,1 та температурі 800С і тиску 1 МПа (орієнтовні параметри майбутнього промислового виробництва) наведений в таблиці 3.6. Розрахунок був проведений в ізотермічному режимі.

Таблиця 3.6. Тепловий ефект та рівноважний склад суміші для реакції С2Н5ОН+ і-С4Н8= С6Н13ОН в залежності від надлишку ізобутілену (Температура 800С, тиск 1 МПа, режим ізотермічний)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Мольний Надлишок  і-С4Н8 | Склад пару, % мол. | | | Склад рідини, % мол. | | | Тепловий ефект, Дж/моль |
| С2Н5ОН | і-С4Н8 | С6Н13ОН | С2Н5ОН | і-С4Н8 | С6Н13ОН |
| 1 | 1 | - | - | - | 6,7 | 6,7 | 86,53 | -165650 |
| 2 | 1,02 | - | - | - | 6,07 | 7,91 | 86,0 | -163670 |
| 3 | 1,04 | - | - | - | 5,54 | 9,17 | 85,28 | -161333 |
| 4 | 1,06 | - | - | - | 5,11 | 10,84 | 84,4 | -158750 |
| 5 | 1,08 | - | - | - | 4,76 | 11,81 | 83,4 | -156011 |
| 6 | 1,1 | - | - | - | 4,47 | 13,15 | 82,37 | -153186 |

При збільшенні надлишку ізобутилену мольний вміст продукту в суміші очікувано зменшується, але рівноважний ступінь перетворення сировини збільшується, що добре видно по зменшенню концентрації етанолу в рівноважній суміші. Збільшення надлишку понад 1,04 не призводить до значного підвищення рівноважного ступеню перетворення, тому не є раціональним.