



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

Факультет химии и химической технологии

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Василина Гулзира Кажмуратовна

кандидат химических наук,

Старший преподаватель кафедры физической химии, катализа и нефтехимии

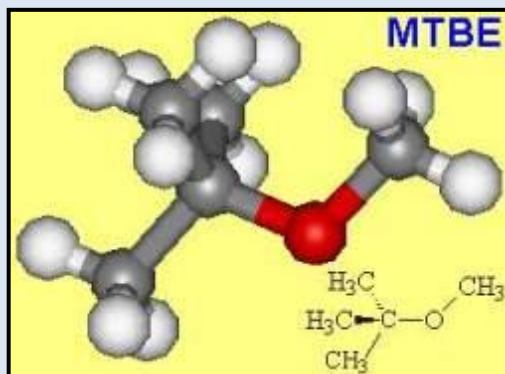
Лекция 13

Переработка ненасыщенных газов: Получение МТБЭ

План лекции

- А Общие сведения
- А Теоретические сведения
- А Механизм процесса
- А Основные факторы процесса
- А Технологическая схема

Общие сведения



MTБЭ:

- растворяется в бензине в любых соотношениях;
- практически не растворяется в воде;
- не ядовит.

Первая промышленная установка производства МТБЭ (производительность 100 тыс. т/год) была пущена в 1973г. в Италии

В настоящее время во всем мире вырабатывается около 25 млн. тонн **МТБЭ** в год, более чем на 100 установках.

Наибольший эффект дает добавка 11% смеси **МТБЭ** с **ТАМЭ** (1 : 1) к 89-90% базового бензина с ОЧИ = 85-91, после чего получается бензин с ОЧИ = 93.

Основные свойства

Параметр	Значение
	МТБЭ
Химическая формула	$C_5H_{12}O$
Молярная масса, г/моль	88,15
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,74
Температура, °С	
кипения	55,2
замерзания	-108,6
ОЧИ	115-135
ОЧМ	100-101
ДНП при 20 °С, кПа	27,1
Теплота сгорания, МДж/кг	35,1
Максимальное содержание в бензине, %	15

Технология получения



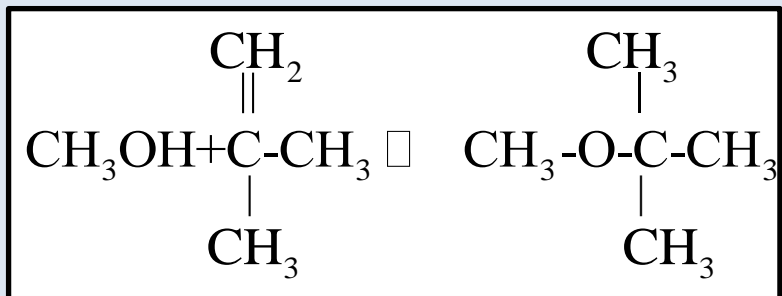
Компонент	ББФ каталитического крекинга	ББФ пиролиза (после очистки от бутилена)
ΣC_3	1,9	< 1
изобутан	32	2
н-бутан	10	12
бутен-1 + бутан-2	44,4	37
изобутилен	10	48
ΣC_5	1,7	< 0,1

ББФ каталитического крекинга, необходимо очищать от сернистых соединений, которые представлены в основном метил- и этилмеркаптаном

Химизм

Основная реакция:

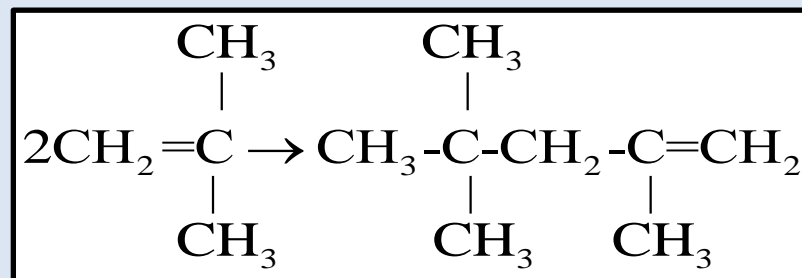
конденсация метанола и изобутилена в МТБЭ



Химизм

Побочные реакции:

- Димеризация изобутилена с образованием изооктилена:



- Гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с образованием изобутилового спирта;
- Дегидроконденсация метанола с образованием диметилового эфира:



- Если в метаноле содержится этанол, то образуется этил-трет-бутиловый эфир

Основные факторы процесса

Сульфированные ионообменные смолы

В качестве полимерной матрицы сульфокатионов используются полимеры различного типа:

- поликонденсационные (фенолформальдегидные);
- полимеризационные (сополимер стирола с дивинилбензолом);
- фторированный полиэтилен;
- активированное стекловолокно и некоторые другие.



Самыми распространенными являются сульфокатиониты со стиролдивинилбензольной матрицей двух типов:

- с невысокой удельной поверхностью около $1 \text{ м}^2/\text{г}$ (**дауэкс-50, КУ-2**);
- макропористые с развитой удельной поверхностью $20 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$ (**амберлист-15, КУ-23**).



Основные факторы процесса

Синтез МТБЭ:

- протекает в жидкой фазе с выделением тепла (≈ 60 кДж/моль);
- по цепному карбений-ионному механизму;
- равновесие реакции смещается в сторону образования продуктов при \uparrow давления и \downarrow температуры;
- конверсия изобутилена (изоамилена) **99,5%**.

Оптимальные пределы режимных параметров

Параметр	Пределы
Температура в зоне реакции, °С	60 – 70
Давление, МПа	0,7 – 0,75
Объемная скорость подачи ББФ, ч ⁻¹	1,5
Мольное соотношение метанол : изобутилен	4 : 1

Основные факторы процесса

Температура

При понижении температуры ниже 60 °С скорость реакции образования МТБЭ падает.

Повышение температуры более 80 °С приводит к увеличению скорости протекания побочных реакций, с образованием повышенного количества третбутанола, а при нехватке в системе метанола, к образованию димеров изобутилена.

Дальнейшее повышение температуры в слоях катализатора, свыше 110 °С, приводит к спеканию катализатора.

Давление

С повышением давления продукта в реакторе растет доля жидкой фазы в реакционной смеси, химическое равновесие реакции смещается в сторону образования МТБЭ.

Оптимальным давлением продукта для процесса синтеза МТБЭ является давление в 1,0 МПа. Существующий в типовых реакторах противоток жидкой и газовой фаз, способствует быстрому выведению образовавшегося МТБЭ из зоны реакции (со слоев катализатора) для предотвращения обратной реакции, реакции распада МТБЭ на исходные продукты.

Основные факторы процесса

Расход сырья/соотношение сырьевых компонентов

Низкий расход сырья (ББФ и метанола) увеличивает время контакта, приводит к увеличению выхода МТБЭ и снижению остаточного изобутилена в отработанной ББФ, однако селективность снижается.

Избыток метанола по отношению к изобутилену ведет к повышению скорости целевой реакции относительно скоростей побочных реакций, способствует стабилизации температурного режима.

Избыток метанола также способствует повышению степени извлечения из ББФ изобутилена и замедлению его димеризации.

Повышение содержания метанола увеличивает долю жидкой фазы в слое катализатора

При ректификации реакционной смеси избыточный метанол образует азеотропное соединение с отработанной ББФ. Температура кипения азеотропного соединения ниже, чем у МТБЭ

Основные факторы процесса

Качество сырья

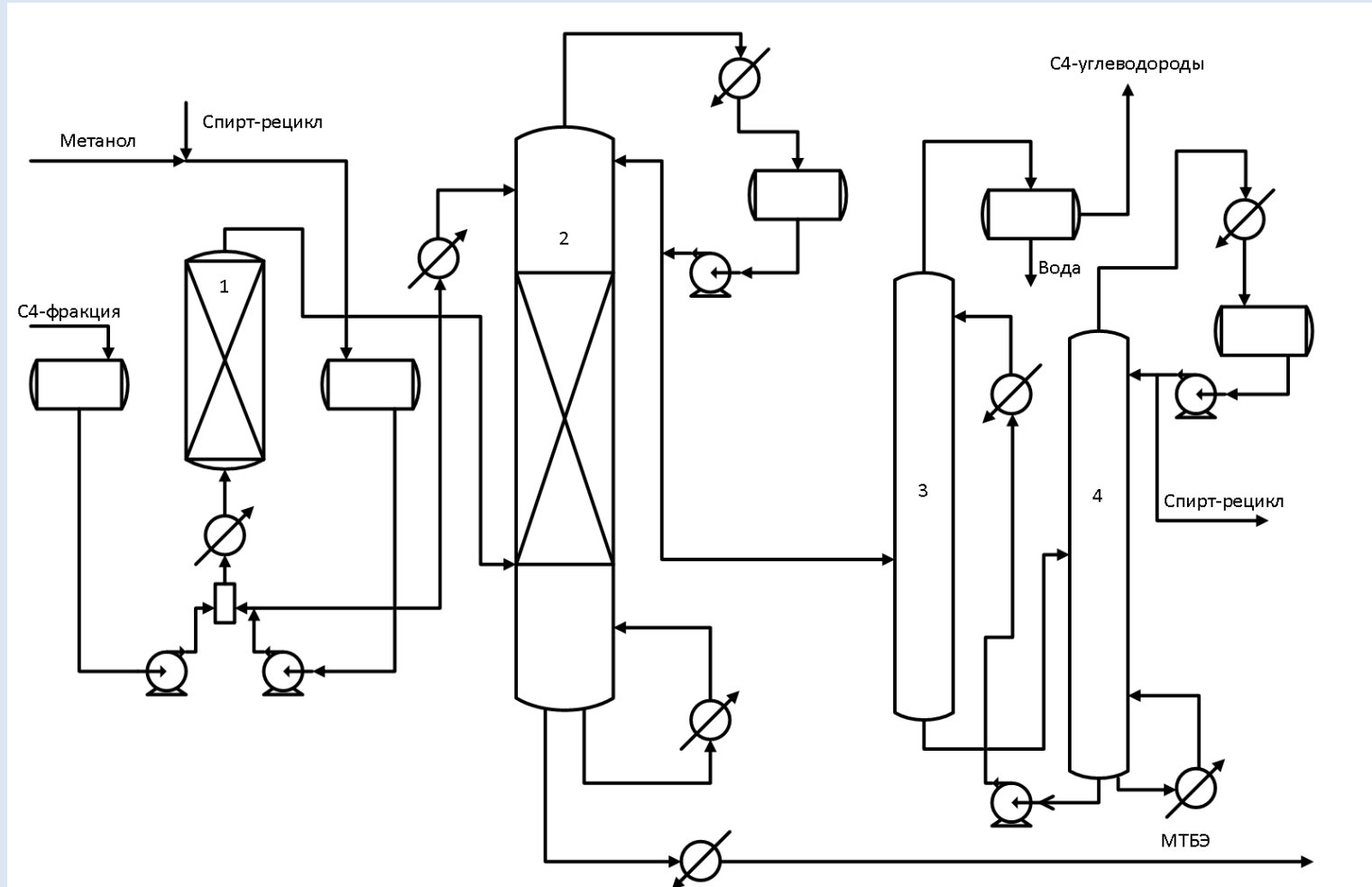
Присутствие в сырье воды, продуктов коррозии оборудования, щелочи, азотистых и сернистых соединений приводит к образованию побочных продуктов и к значительному снижению активности катализатора.

Для снижения содержания примесей, схемой предусмотрена предварительная очистка сырья в фильтрах :

- ББФ перед подачей в реактор форконтантной очистки сырья;
- метанола перед подачей в реактор форконтантной очистки сырья и в реактор синтеза.

В качестве фильтрующего агента используется отработанный катализатор (КУ-2ФПП)

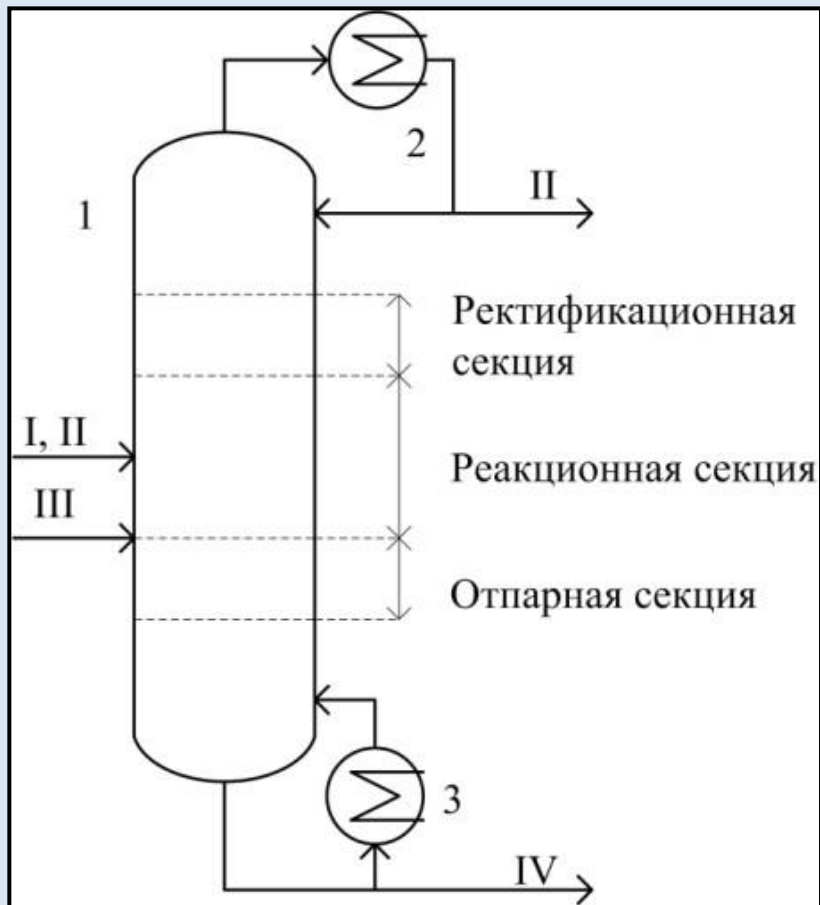
Аппаратурное оформление



1 – фор-реактор; 2 – основной реактор; 3 – колонна водной отмывки; 4 – колонна выделения (регенерации) спирта;

Аппаратурное оформление

Реакционно-ректификационном аппарате, состоящем из:



1. средней реакторной зоны, разделенной на три слоя катализатора,
2. верхней и нижней ректификационных зон с двумя тарелками в каждой.

Колонна реакционной ректификации:

I – изобутилен, *II* – н-бутен, *III* – метанол, *IV* – МТБЭ;

1 – реакционно-ректификационная колонна;

2 – полный конденсатор;

3 – ребойлер.