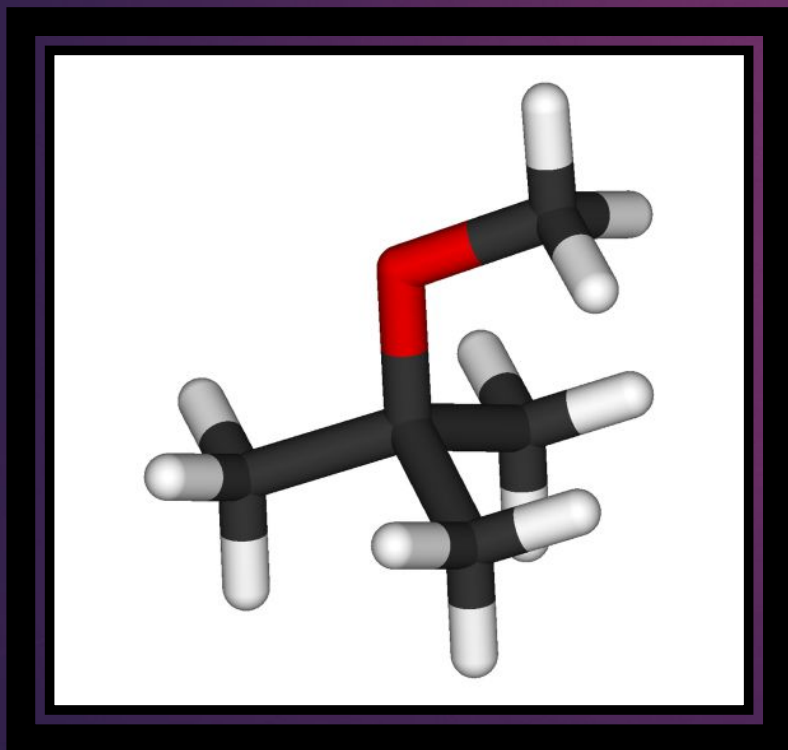


МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР

МТБЭ



ВЫПОЛНИЛА
СТ.ГР 17-НБ-ХТ1
МАШКОВА Э.С

Метил-трет-бутиловый эфир (трет-бутилметилэтер, 2-метил-2-метоксипропан, МТБЭ) — химическое вещество с химической формулой $\text{CH}_3\text{—O—C}(\text{CH}_3)_3$, один из важнейших представителей простых эфиров.

МТБЭ является кислородсодержащим октаноповышающим компонентом и применяется для повышения октанового числа автобензинов.



Физические свойства

- ▶ Температура кипения 54—55 °С при 764 мм рт. ст.
- ▶ d_4^{20} 0,7578; n_D^{20} 1,37566.
- ▶ Растворимость в воде — низкая.
- ▶ Азеотропные смеси с водой (52,6 °С) и метанолом (51,3 °С)
- ▶ Степень конверсии по изобутилену – 94%
- ▶ Чистота получаемого МБЭ – 99%
- ▶ Катализатор – ионнообменная смола
- ▶ На 1 т МБЭ расходуется 360 кг метанола и 680 кг 100 % изобутилена

Параметр	Значение
Давление насыщенных паров	27,1 кПа (20 °С)
Теплота образования	291 кДж/моль
<u>Температура самовоспламенения</u>	443 °С
<u>Пределы взрываемости</u>	1,65 — 8,4 %, об
<u>ПДК</u> в воздухе рабочей зоны	100 мг/м ³
<u>ПДК</u> в атмосферном воздухе	0,5 мг/м ³
<u>Смертельная доза</u> 50 % отравляющихся	4 г/кг (орально)

Сырье и продукция

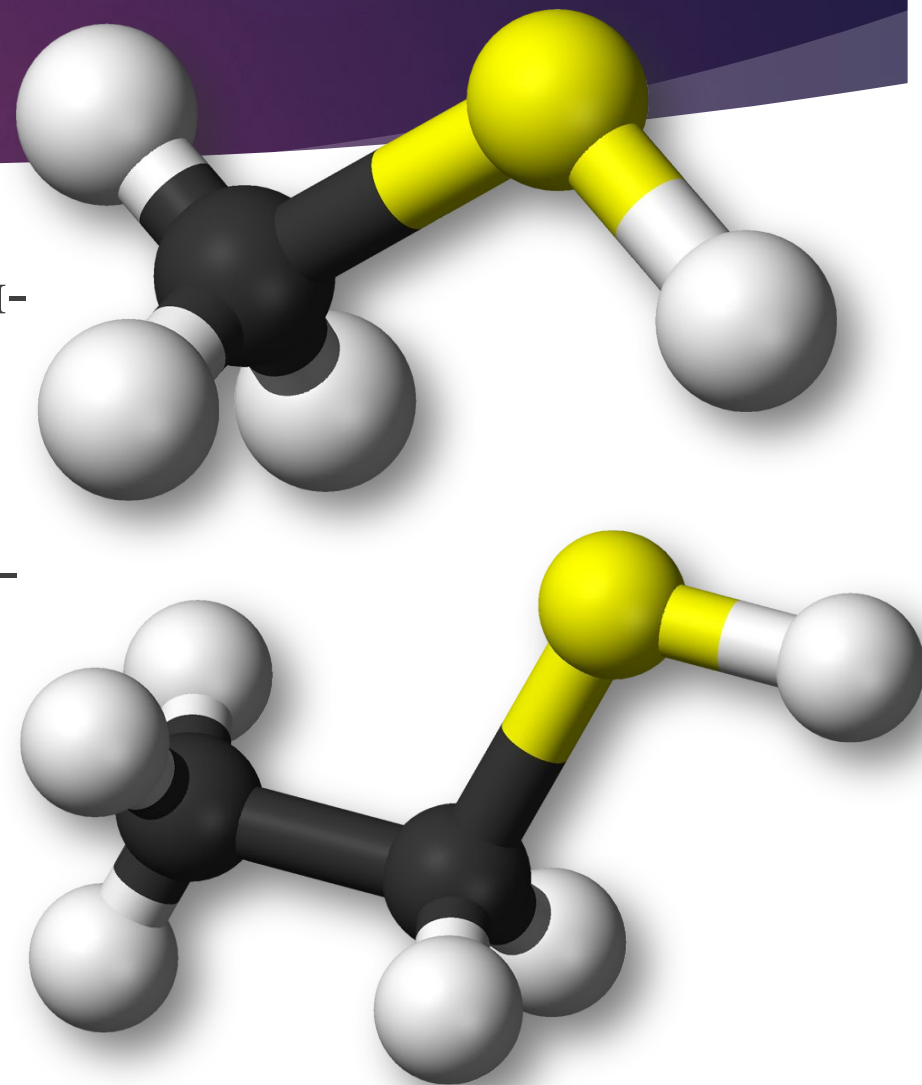
Сырьем для производства МТБЭ являются **метанол и изобутилен**.

Источником изобутилен является бутан-бутиленовая фракция, поэтому МТБЭ производят либо непосредственно на НПЗ, имеющих установки каталитического крекинга, откуда получают сырьё, либо на нефтехимических предприятиях, где есть иные источники получения изобутилена), а метанол получают из природного газа – метана, ресурсы которого в нашей стране не ограничены.



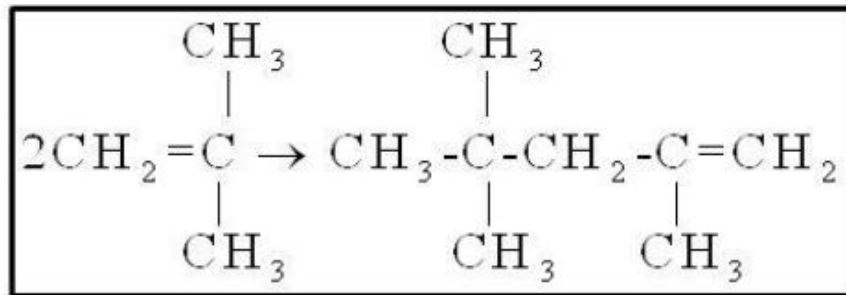
Подготовка сырья МТБЭ

- ▶ Основным сырьём МТБЭ на нефтеперерабатывающих заводах является изобутан-изобутиленовая фракция (ИИФ) после каталитического крекинга, которую необходимо очищать от сернистых соединений. Сернистые соединения в ИИФ представлены в основном метил- и этилмеркаптаном, очистка от которых осуществляется их щелочной экстракцией и последующим окислением тиолятов с применением гомогенных или гетерогенных катализаторов в присутствии кислорода воздуха с получением дисульфидного масла.

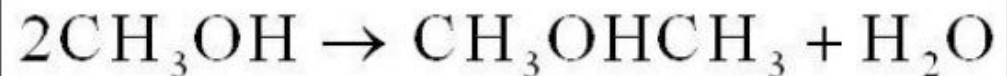


Побочные реакции

- Димеризация изобутилена с образованием изооктилена:



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



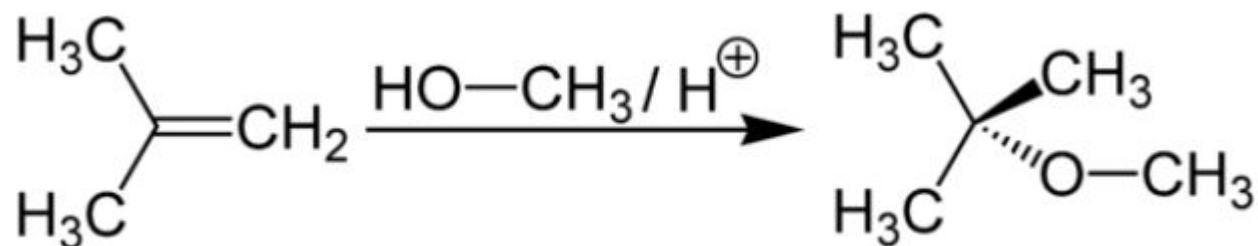
- Если в метаноле содержится этанол, то образуется
этил-трет-бутиловый эфир (**ЭТБЭ**).

Производство МТБЭ

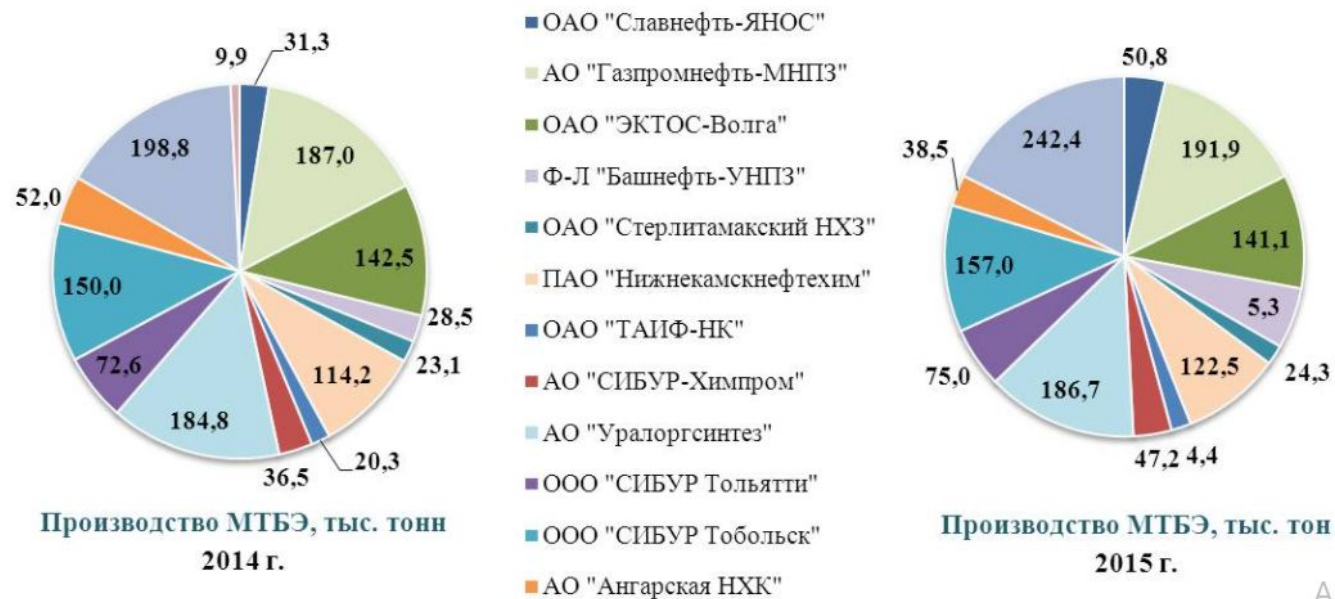
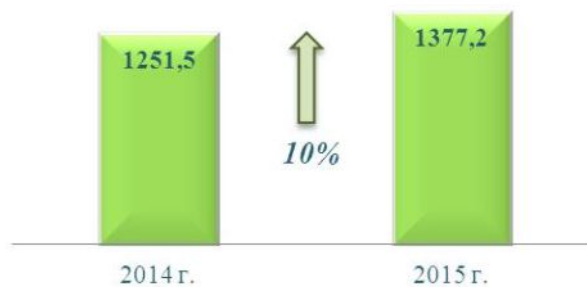
Получается при взаимодействии метанола с изобутиленом в присутствии кислых катализаторов (например, ионообменных смол).

Синтез МТБЭ в присутствии кислотного катализатора осуществляется путём алкилирования метанола изобутиленом по обратимой реакции: $iC_4H_8 + CH_3OH \leftrightarrow CH_3OC(CH_3)_3$

Реакция протекает в жидкой фазе с выделением тепла. Тепловой эффект реакции составляет 41,8 кДж/моль. Равновесие реакции смещается вправо при повышении давления и снижении температуры. Процесс синтеза МТБЭ ведут при температуре от 50 до 100 °С и давлении, необходимом для поддержания реагентов в жидкой фазе. При правильно подобранных режимах побочные реакции можно практически полностью подавить, обеспечив селективность процесса 98 % и выше.



Производство МТБЭ



Производство МТБЭ

Объемы внутреннего потребления МТБЭ в России в 2015 г. увеличились, что обусловлено ужесточением требований к качеству автомобильного бензина. Так, доля импорта в потреблении на внутреннем рынке не превышала 0,5% и внутренний рынок не испытывал дефицита в октаноповышающих эфирах.

Основными экспортерами метил-трет-бутилового эфира из России выступают предприятия ПАО «СИБУР Холдинг» — 44,3%, ПАО «Омский каучук» — 20,0% и ОАО «ЭКТОС-Волга» — 3,2% от общего объема экспортных поставок в 2015 г. Экспортные поставки отечественного эфира были направлены в Нидерланды, Белоруссию, Украину, Финляндию и Латвию.

2015 г.

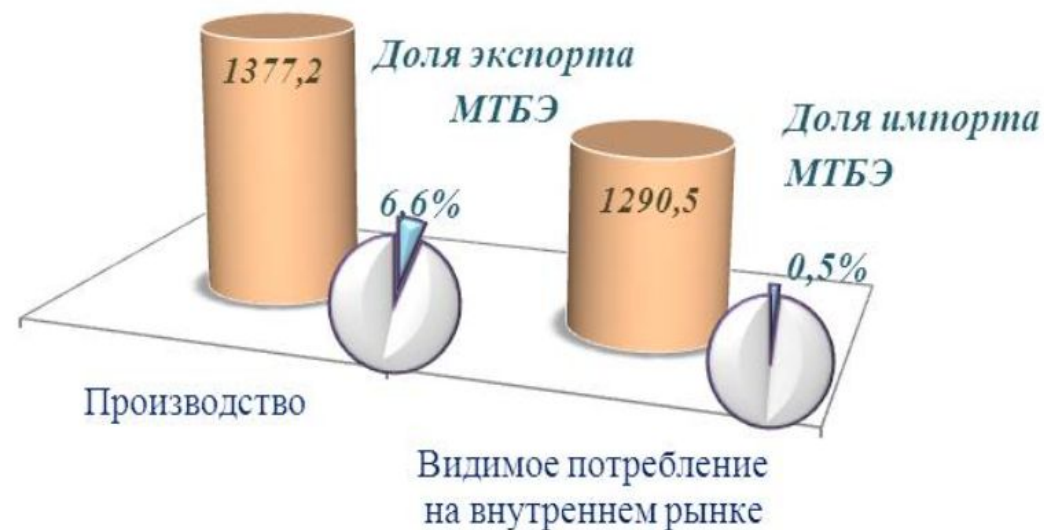
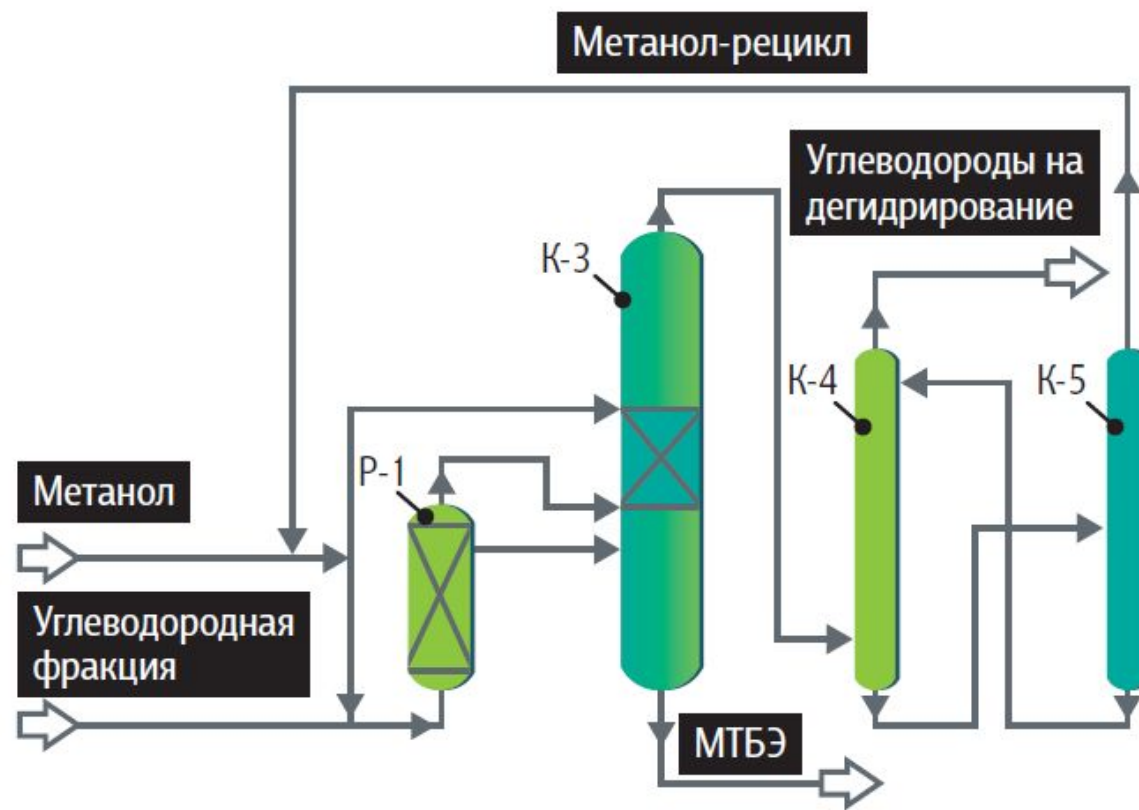
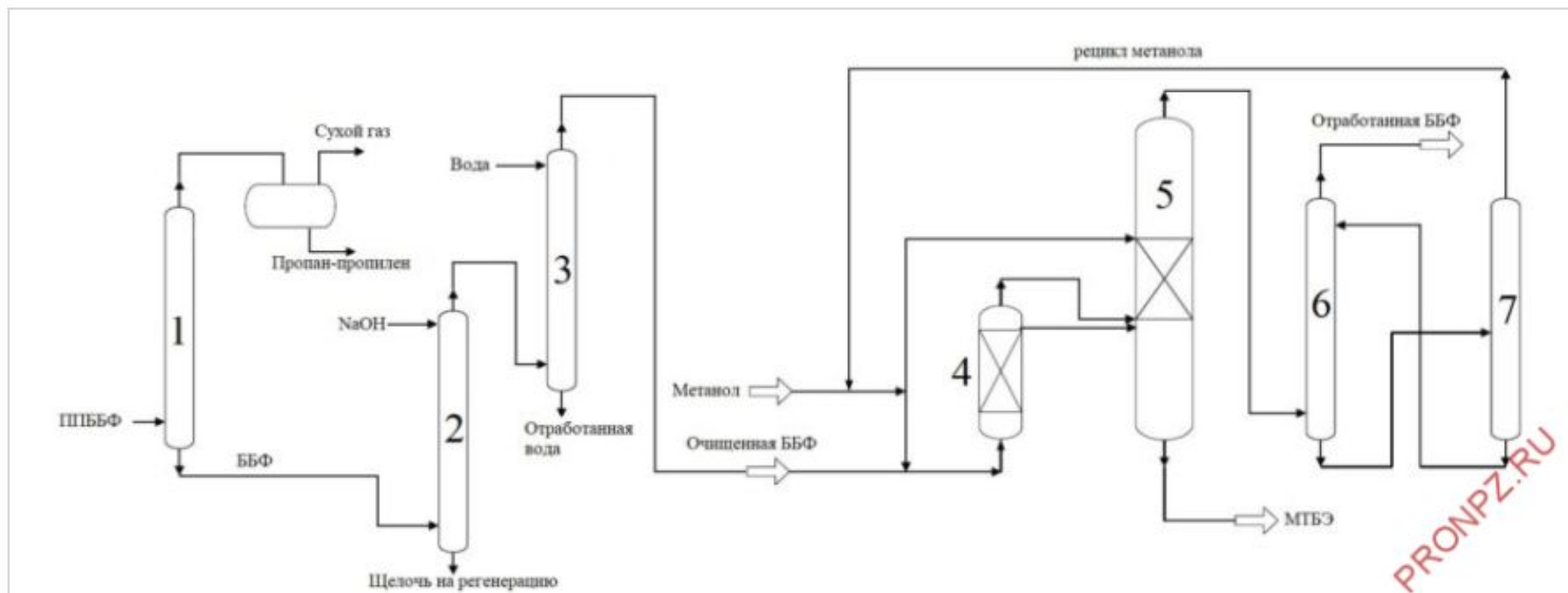


Схема установки производства МТБЭ

Синтез МТБЭ проходит при температурах 50-80 °С и давлении до 12 МПа в реакторе, заполненном твердым кислотным катализатором – гранулами диаметром 15 мм. Разработанные Ярославским ООО «НИИ Ярсинтез» технологические установки имеются в целом ряде НПЗ в РФ и на ряде нефтехимических производств

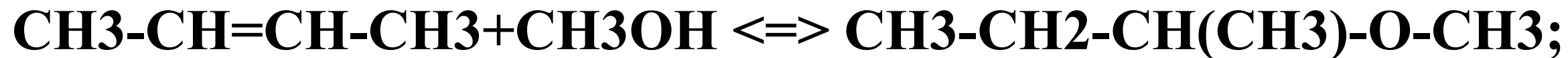


Технологическая схема



Принципиальная технологическая схема установки производства МТБЭ 1 – колонна разделения ППББФ; 2 – колонна демеркаптанизации ББФ; 3 – колонна промывки ББФ от щелочи; 4 – реактор МТБЭ; 5 – реакционно-ректификационный аппарат; 6 – колонна промывки ББФ от метанола; 7 – колонна осушки метанола

Реакции синтеза МТБЭ



Катализаторы МТБЭ

**В процессе используются
ионитные формованные
катализаторы**

КИФ

КУ-2ФПП

Показатели	КУ-2ФПП			КИФ	
	марка А	марка А ₁	марка А ₂	марка А ₁	марка А ₂
Внешний вид	Гранулы в форме цилиндров светло-серого или светло-желтого цвета	Гранулы в форме колец светло-серого, темно-серого или светло-желтого цвета		Гранулы в форме цилиндров серого или черного цвета	
Гранулометрический состав, мм					
- диаметр гранул	6-10	9-13	11-16	5-8	2,5-4,0
- длина	6-15	8-15	10-20	5-15	3-15
- диаметр отверстия	-	3-6	6-9	-	-
- толщина стенки, не менее	-	2,0	2,5	-	-
Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г, не менее	2,5	2,5	2,5	3,5	3,5
Каталитическая активность, %, не менее	55	55	55	70	75
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,6	0,6	0,6	0,75	0,75
Массовая доля влаги, %, не более	30	30	30	30-60	30-60

PROFIRZ.RU

Преимущества

- ▶ **Прирост октанового числа 5-9 пунктов (для эталонной смеси с ОЧ 70)**
- ▶ **Снижается содержание токсичных веществ в выхлопных газах (2% кислорода в топливе дают снижение СО и УВ в отработанных газах до 7-10%)**
- ▶ **Можно производить высокооктановые добавки на основе МТБЭ (Фэтерол : МТБЭ + третбутиловый спирт – такой же эффективный по ОЧ , но более дешевый)**
- ▶ **Облегчает фракционный состав , что позволяет вовлекать в приготовление товарного бензина тяжелые фракции**
- ▶ **Меньше вымывается водой (по срав-ю со спиртами) не выделяется из бензина при низких температурах**
- ▶ **Выше объем получаемого топлива (по срав-ю с этанолом и оксигенатом)**

Недостатки

- ▶ **Производственные мощности по МТБЭ загружены на 50-60 % из-за нехватки изобутилена**
- ▶ **Высокая экологическая опасность МТБЭ (при попадании в окружающую среду из-за утечек, высокой испаряемости, низкой биоразлагаемости, низкой сорбции частицами грунта)**
- ▶ **Колебание цен на природный газ и н-бутан (в США)**
- ▶ **Высокое содержание кислорода (18,2% масс)**

Сравнение топливных добавок



Материальный баланс

Входы	т/ч	%
ПББФ	33,4	95,7
Метанол на реакцию	1,5	4,3
Итого сырья	34,9	100,0
Выходы	т/ч	%
Отработанная ББФ	16,4	47,0
ППФ на ГНЭ	8,6	24,7
ППФ в топливную сеть	5,3	15,2
МТБЭ, марка А	4,6	13,2
Итого продуктов	34,9	100,0

Установки в России

Предприятия	Мощности, тыс. тонн в год			
	2014	2016	2018	2020
МТБЭ	1288	1373,9	1427,5	1427,5
Нефтехимическая промышленность	1096,5	1096,5	1096,5	1096,5
Тобольск-Нефтехим	150	150	150	150
Уралоргсинтез	220	220	220	220
Сибур-Химпром	45,5	45,5	45,5	45,5
Тольяттикаучук	75	75	75	75
Эктос-Волга	140	140	140	140
Нижнекамскнефтехим	100	100	100	100
Омский Каучук	330	330	330	330
Стерлитамакский НХЗ	36	36	36	36
Нефтеперерабатывающая промышленность	191,5	277,4	331	331
Уфимский НПЗ	33,2	33,2	33,2	33,2
Славнефть-ЯНОС	34,5	50	50	50
Московский НПЗ	36,4	36,4	50	50
Омский НПЗ	52,9	52,9	52,9	52,9
Ангарская НХК	8,6	39	39	39
ТАИФ-НК	25,9	25,9	25,9	25,9
Куйбышевский НПЗ	0	40	40	40
Сызранский НПЗ	0	0	40	40

Сценарий развития мощностей по производству МТБЭ в 2014-2020 годах

Технологическая комбинированная установка по производству МТБЭ АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ»





Благодарю за внимание !