Технология переработки нефти, природного и попутного газов

Лекция № 4.4

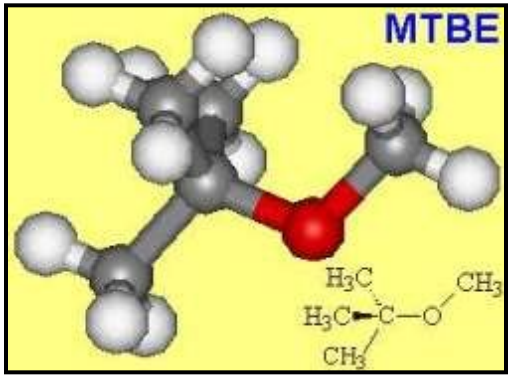
Синтез метил-*трет*-бутилового и *трет*-амилметилового эфиров

Лектор – к.т.н., доцент кафедры ХТТ Юрьев Е.М.

Производство МТБЭ и ТАМЭ

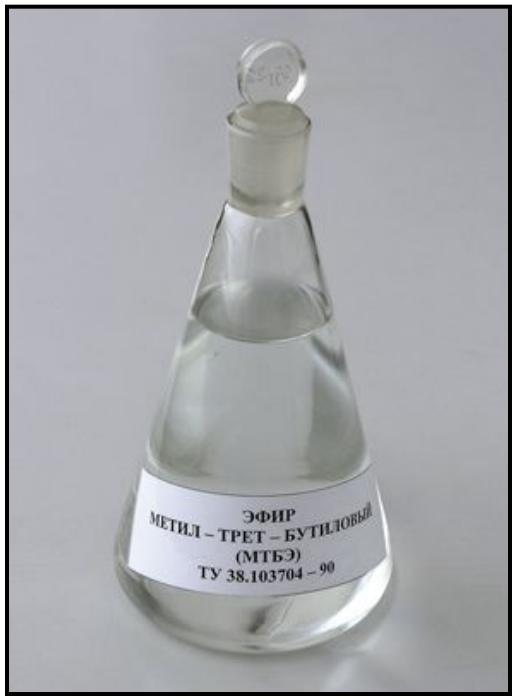
Схема Омского НПЗ по установкам и производствам

Термины и определения



МТБЭ – **метил-*трет*-бутиловый эфир**

ТАМЭ - ***трет*-амил-метиловый эфир**



ОЧИ – октановое число, определенное исследовательским методом;

ОЧМ - октановое число, определенное исследовательским методом;

ДНП – давление насыщенных паров;

ББФ фракция – бутан-бутиленовая фракция.

Общие сведения

МТБЭ и ТАМЭ применяются в качестве кислородосодержащих высокооктановых компонентов при получении неэтилированных, экологически чистых автомобильных бензинов.

МТБЭ и ТАМЭ обладают высоким октановыми числами и низкой температурой кипения, что в совокупности позволяет повысить октановое число преимущественно головных фракций базового бензина.

При добавлении эфиров к моторным топливам, повышается температура горения топлива и эффективность работы двигателя, значительно снижается содержание окиси углерода и углеводородов в выхлопных газах, улучшается запуск двигателя при низких температурах, кроме того обеспечивается более полное сгорание моторного топлива.

МТБЭ по объему применения является основным оксигенатом в нашей стране и за рубежом. **ТАМЭ** в настоящее время за рубежом становится вторым по значению после **МТБЭ** высокооктановым компонентом бензина. **ТАМЭ** отличается от **МТБЭ** более низкими октановыми числами и давлением насыщенных паров, а также большей теплотой сгорания.

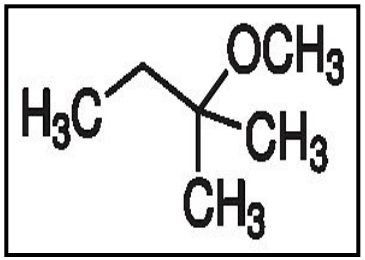
Общие сведения

МТБЭ:

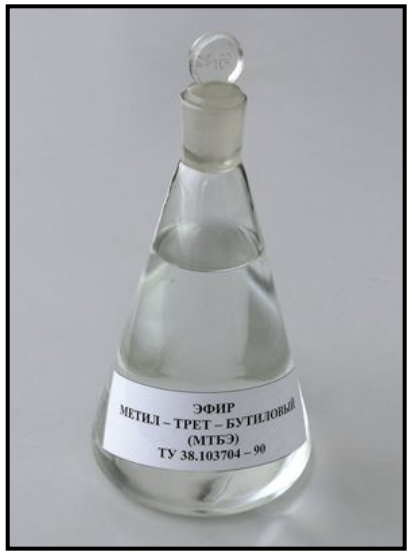
- **растворяется в бензине в любых соотношениях;**
- **практически не растворяется в воде;**
- **не ядовит.**

ТАМЭ:

- **растворим в этаноле, диэтиловом эфире, плохо – в воде;**
- **легко воспламеняется и образует взрывоопасные смеси с воздухом.**



Первая промышленная установка производства **МТБЭ** (производительность 100 тыс. т/год) была пущена в 1973г. в Италии; производства **ТАМЭ** в 1989г. 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.

Общие сведения

Таблица 1. Основные свойства

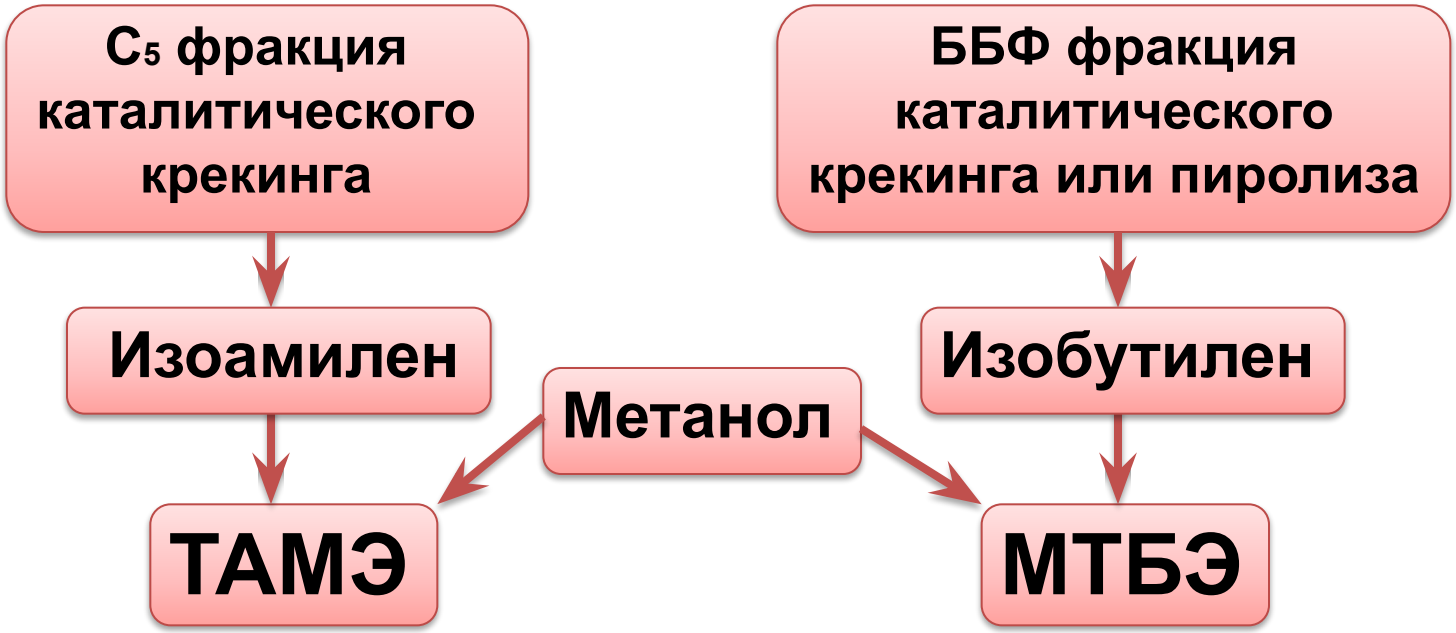
Параметр	Значение	
	МТБЭ	**ТАМЭ**
Химическая формула	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$
Молярная масса, г/моль	88,15	102,17
Плотность при 20 °С, г/см³	0,74	0,764
Температура, °С		
кипения	55,2	86,3
замерзания	-108,6	-80
ОЧИ	115-135	98-112
ОЧМ	100-101	94-100
ДНП при 20 °С, кПа	27,1	9
Теплота сгорания, МДж/кг	35,1	37
Максимальное содержание в бензине, %	15	

Технология получения

МТБЭ получают в одну стадию за счет присоединения к изобутилену метилового спирта. Реакция происходит на специальном катализаторе с высокой селективностью и практически полной конверсией за проход.

Источником изобутилена могут быть C_4 фракции каталитического крекинга или пиролиза.

ТАМЭ получают на базе продуктов каталитического крекинга.
Во фракции C_5 содержится примерно 20 - 30% изоамиленов.



Технология получения

Таблица 2. Примерный состав сырья, % мас.

Компонент	ББФ каталитического крекинга	ББФ пиролиза (после очистки от бутилена)
$\sum C_3$	1,9	< 1
изобутан	32	2
н-бутан	10	12
бутен-1 + бутан-2	44,4	37
изобутилен	10	48
$\sum C_5$	1,7	< 0,1

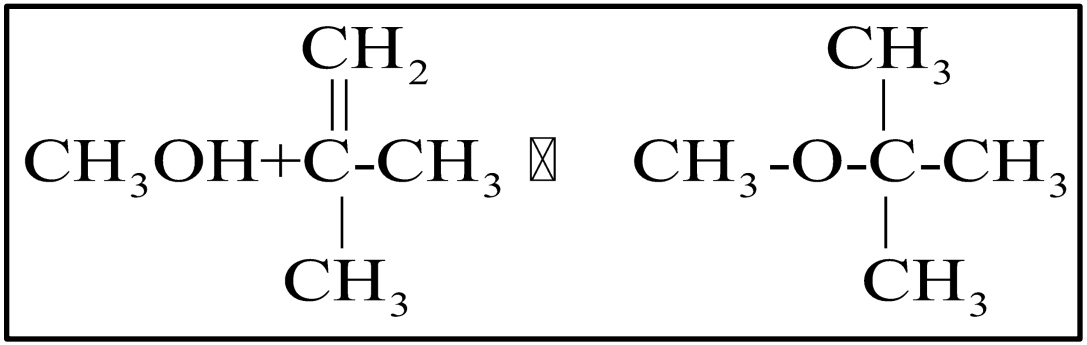
ББФ каталитического крекинга, необходимо очищать от сернистых соединений, которые представлены в основном метил- и этилмеркаптаном, очистка от которых осуществляется их щелочной экстракцией и последующим окислением тиолятов с применением гомогенных или гетерогенных катализаторов в присутствии кислорода воздуха с получением дисульфидного масла.

Вторым сырьевым компонентом синтеза **МТБЭ** и **ТАМЭ** является ***Метанол*** **марки А по ГОСТ 2222-78.**

Химизм

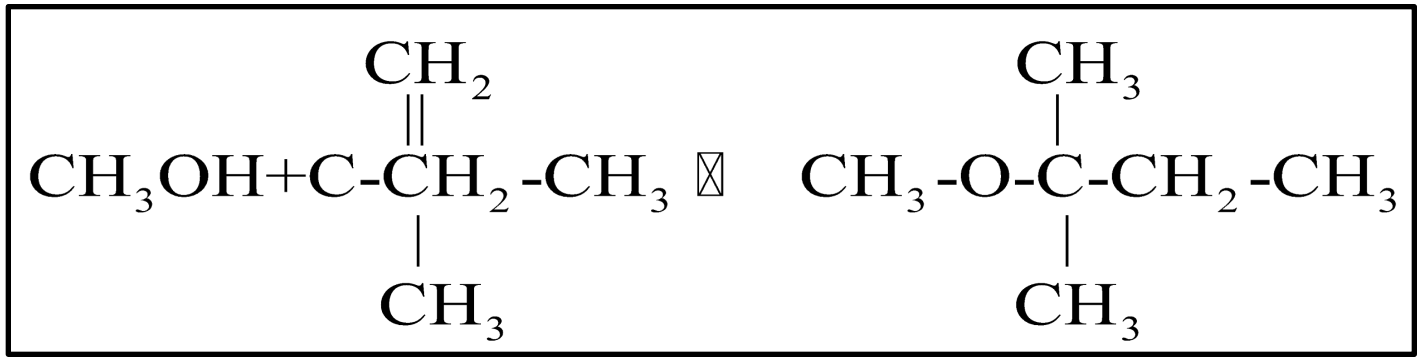
Основная реакция:

конденсация метанола и изобутилена в МТБЭ



Основная реакция:

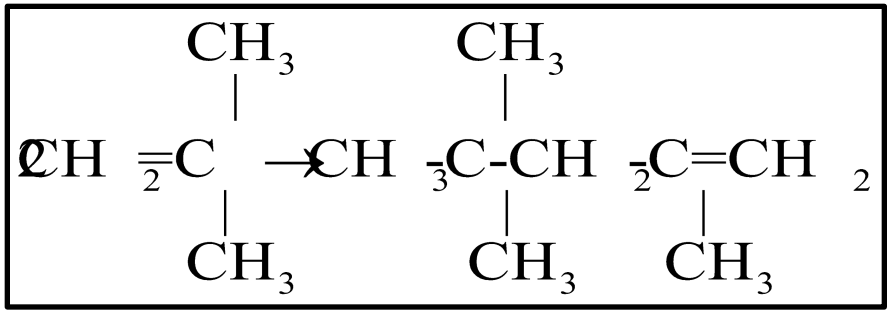
конденсация метанола и изоамилена в ТАМЭ



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 (**ЭТБЭ**);

Химизм

Побочные реакции:

Побочные реакции с образованием димеров изобутилена и третбутанола, являются вредными составляющими основного продукта – МТБЭ, и поэтому их содержание в МТБЭ нормируется

Катализаторы

В промышленных процессах синтеза **МТБЭ** и **ТАМЭ** в качестве катализаторов наибольшее распространение получили 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 м^2/г (**дауэкс-50, КУ-2**);
- макропористые с развитой удельной поверхностью 20 - 400 м^2/г (**амберлист-15, КУ-23**).

Катализаторы

- **<u>Основная трудность использования</u>** –
  большое гидродинамическое сопротивление катализаторного слоя;

- **<u>Отечественный формованный ионитный катализатор КИФ-2:</u>**

  1. большие размеры гранул,
  2. высокая механическая прочность,
  3. высокая активность,
  4. продолжительный срок службы,
  5. используется одновременно как ректификационная насадка.

- **<u>Сочетание реактора с ректификацией в одном реакционно-ректификационном аппарате позволяет:</u>**
  - обеспечить практически полную конверсию за счет исключения термодинамических ограничений путем непрерывного вывода целевого продукта из зоны реакции;
  - проводить процесс при более низком давлении и более эффективно использовать тепло реакции для проведения процессов ректификации непосредственно в реакторе, снижая энергоемкость процесса;
  - упростить аппаратурное оформление и значительно сократить металлоемкость процесса и др.

Технология

Синтез МТБЭ (ТАМЭ):

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

Таблица 3. 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

Технология

Синтез МТБЭ (ТАМЭ):

- 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 образования димеров изобутилена.

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

Технология

Синтез МТБЭ (ТАМЭ):

- 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.

Технология

Синтез МТБЭ (ТАМЭ):

- 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

Технология

Синтез МТБЭ (ТАМЭ):

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

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

Технология

Синтез МТБЭ (ТАМЭ):

- Процесс синтеза МТБЭ осуществляется на реакционно-ректификационном блоке, состоящем из двух взаимозаменяемых реакторов и ректификационной колонны.

Схемой предусмотрено переключение сырьевых потоков таким образом, что один из реакторов (Р-350 или Р-351) работает в режиме форконтактной очистки сырья на отработанном катализаторе, другой – в режиме синтеза МТБЭ на свежем катализаторе.

Форконтактный аппарат предназначен для очистки углеводородной фракции от возможных примесей серо- и азотосодержащих соединений, а также для поглощения катионов железа, присутствующих в регенерированном метаноле, вследствие возможной коррозии оборудования.

Технология

Синтез МТБЭ (ТАМЭ):

Также реактор форконтактной очистки сырья может использоваться в режиме легкого синтеза, для увеличения срока службы катализатора и боле глубокого извлечения изобутилена из ББФ. При данной схеме работы реактора форконтактной очистки сырья, очистка сырьевых потоков происходит в фильтрах .

Продукты процесса синтеза МТБЭ:

- отработанная ББФ;
- МТБЭ.

Катализатор КУ2-ФПП (г. Омск)
Недостатки: набухаемость, низкую термическую стабильность, характерные для всех сульфокатионитов, и недостаточную селективность.

Технология

Синтез МТБЭ (ТАМЭ):

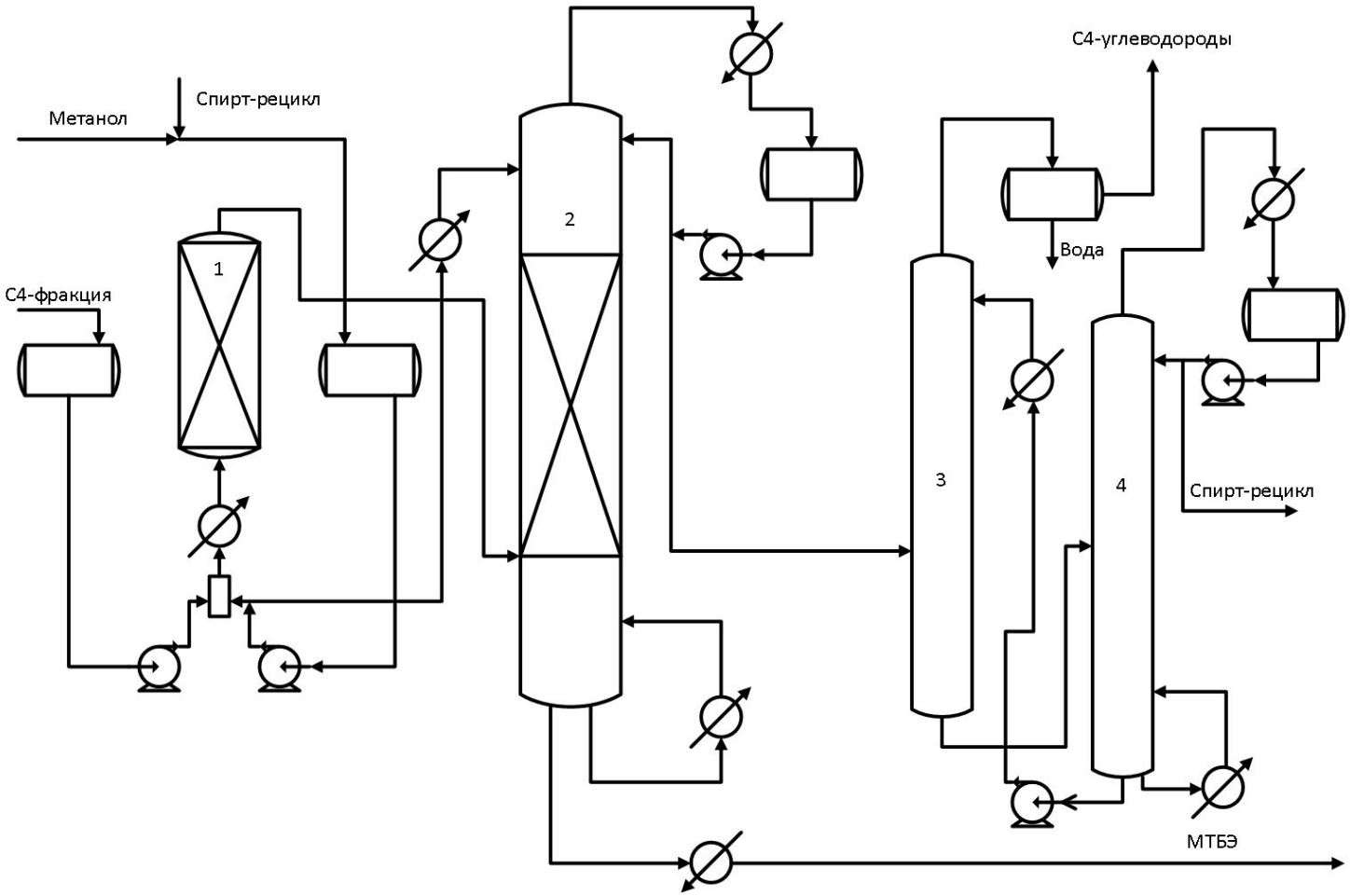
Реактора синтеза (высота 28,73 м; диаметр 4 м):

Реактор форконтактной очистки сырья находится полностью под продуктом в жидкой фазе, в нем происходит процесс синтеза МТБЭ в легкой форме.

В основном реакторе синтеза организован противоток метанола и сырья (ББФ + МТБЭ).

Реактора синтеза имеют по 3 распределительные решетки (тарелки), на которые загружается катализатор с кольцами «Рашига». Каждый слой катализатора размещается между слоями колец «Рашига», для равномерного распределения газо-жидкостных потоков, удержания катализатора в равномерно распределенном состоянии и для исключения уноса катализатора потоком сырья.

Технология



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

Технологическая схема

- Расход свежей ББФ – 20-45 $м^3$/ч
- Температура свежей ББФ - не более 40°С
- Расход свежего метанола в схему – 7-15 $м^3$/ч
- Температура продукта реактора форконтактной очистки сырья - не более 70
- Температура смеси ББФ и метанола на входе в основной реактор – 55-70 °С
- Давление продукта в нижней части реактора синтеза – не более 1,05 МПа
- Температура продукта в основном реакторе – 60-80 °С
- Отношение расходов метанола в форконтактный реактор и основной реактор (1-1,5):1.
- Температура в колонне разделения ББФ и метанола – 80-135 °С.

- Конверсия изобутилена – до 99 %;
- Чистота МТБЭ – 97-99 % (с доп. ректиф. колонной – до 99,5 %);

Нормы аналитического контроля (ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»)

2.	Реакционная смесь после реактора форконтакта	Линия выхода реакционной смеси из Т-352	1. Сумма азотистых соединений (в пересчете на азот), массовая доля, %,	Методика ООО «НТЦ ХТ» (гидролизная)	Не более 0,00050	По треб.
			2. Углеводородный состав, массовая доля, %,	методика STRATCO	Не норм.	1 раз в сутки
			3. Массовая доля МТБЭ, %	методика STRATCO	Не норм.	1 раз в сутки
			4. Массовая доля метанола, %,	Методика STRATCO	Не норм	1 раз в сутки

5.	Метанол циркулирующий	Трубопровод нагнетания насоса Н-352	1. Массовая доля свободных кислот в пересчете на муравьиную кислоту, %	ГОСТ 25742.2	Не более 0,0015	По треб.
			2. Массовая доля воды, %	п. 2 ГОСТ 14870	Не более 0,05	1 раз в сутки
			3. Плотность при 20 °С, г/см^3	п. 3.3ГОСТ 2222	Не норм.	1 раз в сутки

Нормы аналитического контроля (ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»)

8.	Бутан-бутиленовая фракция отработанная (Е-353)	Трубопровод нагнетания насоса Н-353	Компонентный состав, массовая доля, %:	Методика STRATCO		
			- МТБЭ,		Не более 0,01	2 раза в сутки
			- метанол,		Не более 5,0	2 раза в сутки
			- сумма углеводородов,		Не норм.	2раза в сутки
			- изобутилен		Не норм.	2 раза в сутки

Нормы аналитического контроля (ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ»)

10.	Эфир метил- трет-бутиловый (МТБЭ)	Емкость на складе (Е-8□ Е-10 парк тит.8212)	1. Внешний вид	п. 5.2 ТУ 38.103704-90	Прозрачная жидкость	По треб.
			2. Массовая доля метилтрет - бутилового эфира, %	ТУ 38.103704-90 п.5.3 или ASTMD 5441	Не менее 96,0	По треб.
			3. Массовая доля спиртов, %	ТУ 38.103704-90 п.5,3 или ASTMD 5441	Не более 2,5	По треб.
			4. Массовая доля углеводородов C_4 и C_8, %	ТУ 38.103704-90 п.5,3 или ASTMD 5441	Не более 1,5	По треб.
			5. Массовая доля влаги, %	п. 2 ГОСТ 14870	Не более 0,1	По треб.
			6. Механические примеси	ТУ 38.103704-90 п.5.4	Отсутствие	По треб.
			7. Плотность при 20 °С, г/см^3	ГОСТ 18995.1	Не норм.	По треб.

Технологическая схема

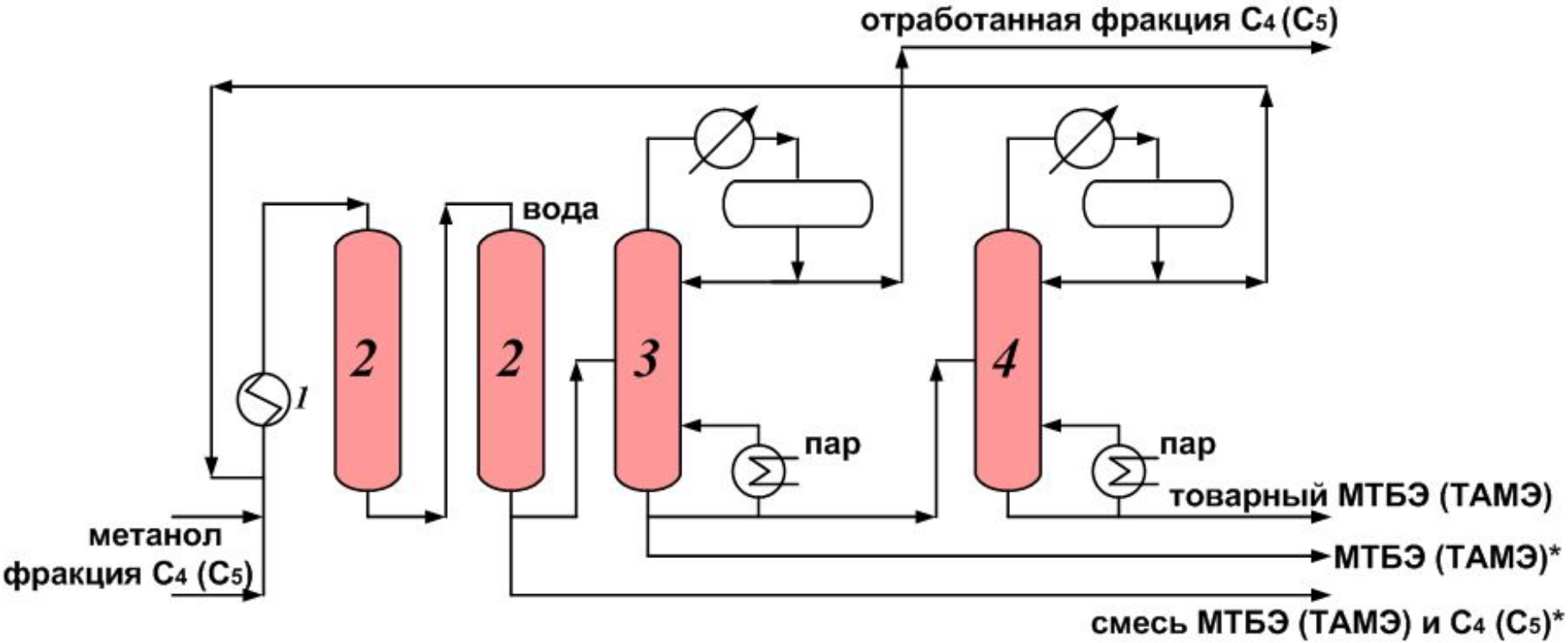


Рисунок 1. **Технологическая схема получения МТБЭ (ТАМЭ)**
(фирмы *Chemische Werke Huls*)

1 – подогреватель, ***2*** – реакторный блок, ***3*** – бутиленовая колонна,
4 – метанольная колонна; ******* – получены при более низкой конверсии изобутилена.

Технологическая схема

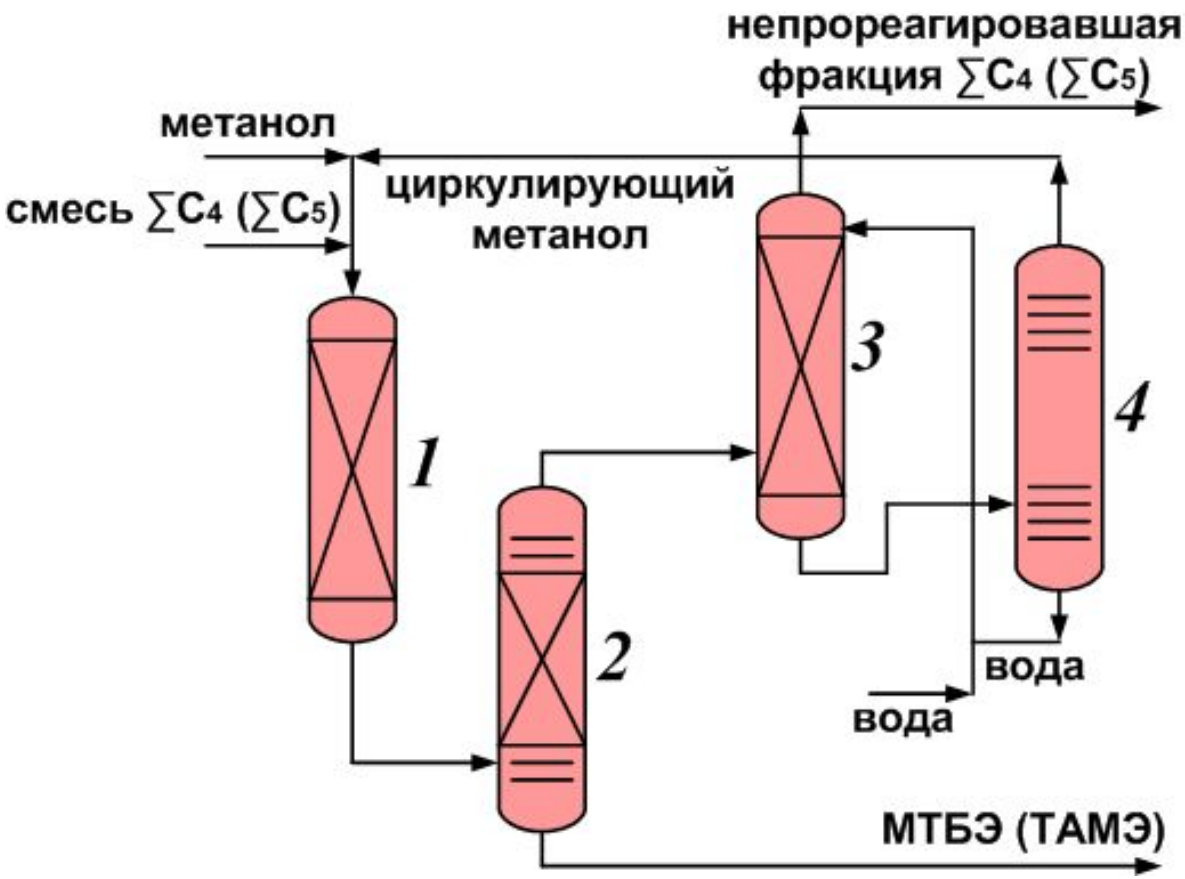


Рисунок 2. **Технологическая схема получения МТБЭ (ТАМЭ) (фирмы *CD Tech*)**

1 – реактор, ***2*** – колонна с каталитической дистилляцией, ***3*** – экстракционная колонна, ***4*** – метанольная колонна.

Аппаратурное оформление

Процесс синтеза **МТБЭ** и **ТАМЭ** осуществляется в 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.

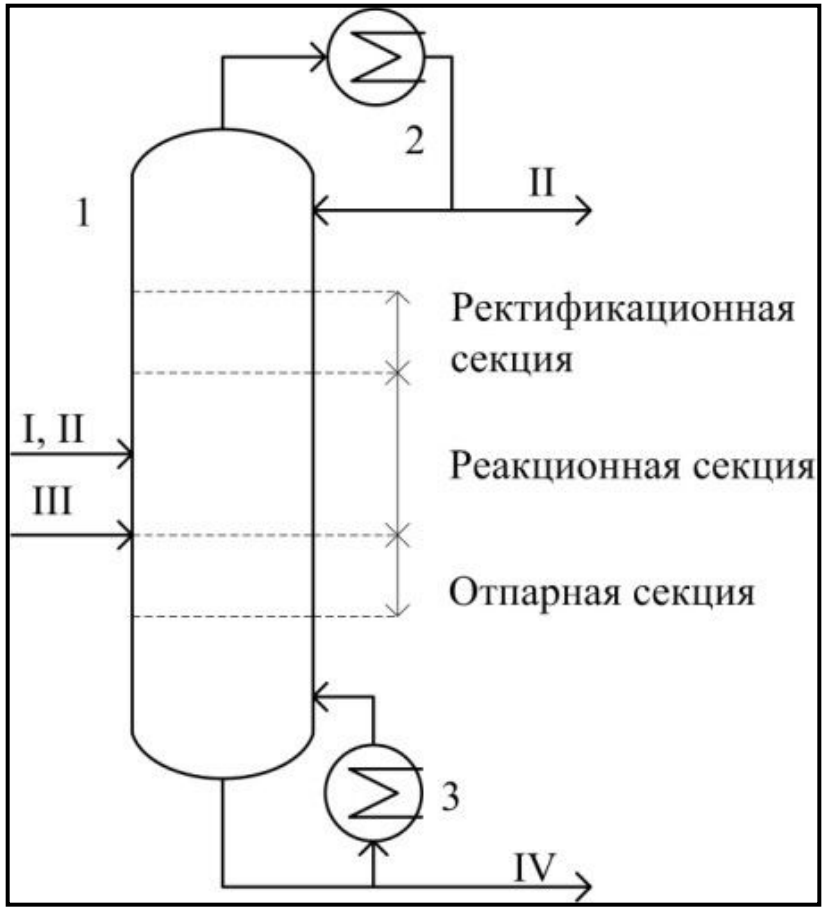


Рисунок 3. **Колонна реакционной ректификации:**
I – изобутилен, ***II*** – н-бутен, ***III*** – метанол, ***IV*** – МТБЭ;
1 – реакционно-ректификационная колонна;
2 – полный конденсатор;
3 – рибойлер.

МТБЭ

Преимущества:

- Прирост октанового числа 5-9 пунктов (для эталонной смеси с ОЧМ 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 (например, Фэтерол: МТБЭ + *трет*бутиловый спирт – такой же эффективный по ОЧ, но более дешевый);
- Облегчает фракционный состав, что позволяет вовлекать в приготовление товарного бензина тяжелые фракции, например, кат.крекинга);
- Меньше, чем спирты, вымывается водой, не выделяется из бензина при низких температурах;
- Выше объем получаемого топлива (по сравнению с этанолом как 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);

Аппаратурное оформление

На установке имеются **два** реакционно-ректификационных аппарата.

На одном из них после потери активности катализатора (через 4000 ч работы) осуществляется предварительная очистка исходной сырьевой смеси от серо- и азотсодержащих примесей, а также для поглощения катионов железа, присутствующих в рециркулирующем метаноле вследствие коррозии оборудования.

Таким образом, поочередно первый аппарат работает в режиме форконтактной очистки сырья на отработанном катализаторе, а другой - в режиме синтеза **МТБЭ (ТАМЭ)** на свежем катализаторе.

Катализатор после выгрузки из форконтактного аппарата не подвергают регенерации (направляют на захоронение).

Аппаратурное оформление

Рисунок 4. Технологическая Комбинированная установка по производству МТБЭ ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ»

Аппаратурное оформление

Рисунок 5. Технологическая Комбинированная установка по производству ТАМЭ ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ»

Литература

1. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко, М. Г. Рудина. — Л. : Химия, 1986. — 648 с.
2. Данилов А. М. Введение в химмотологию. — М. : Техника, 2003. - 464 с.
3. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / С. А. Ахметов [и др.]. — СПб. : Недра, 2006. — 868 с.
4. Технология переработки природных энергоносителей : учебное пособие / А. К. Мановян. — М. : Химия : КолосС, 2004. — 455 с.
5. Интернет ресурс: www.mtbe.ru.
6. Интернет ресурс: www.ru.wikipedia.org.
7. Интернет ресурс: www.newchemistry.ru.
8. Интернет ресурс: www.xumuk.ru.
9. Интернет ресурс: www.chemicalland21.com.
10. Интернет ресурс: www.e-him.ru.

Вопросы

1. Для какой цели применяется данный процесс?
2. Какие целевые реакции протекают в данном процессе?
3. Какие катализаторы применяются в данном процессе?
4. Перечислите основные технологические параметры процесса?
5. Требования к сырью процесса?
6. Требования к получаемому продукту?

Вопрос	Правильный ответ	Неправильные ответы		
МТБЭ - это	метил-трет-бутиловый эфир	материальный, тепловой баланс и энтальпия	метод транспортировки безопасный экологичный	метанол, толуол, бензол, этилен
Какова токсичность МТБЭ?	не токсичен	среднетоксичен	очень токсичен	малотоксичен
Какое влияние оказывает добавление МТБЭ, ТАМЭ на бензины?	повышает детонационную стойкость	увеличивает токсичность	понижает токсичность	понижает детонационную стойкость