

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА

**Кафедра технологии химических
веществ для нефтяной и газовой
промышленности имени И.М. Губкина.**

Серия: Методическое обеспечение
самостоятельной работы студентов.

И.С. Паниди, В.А. Трофимов

**Производство метил-трет.бутилового эфира
с использованием катализатора сульфокатионита
в реакторе адиабатического типа.**

Под редакцией проф. М.А. Силина

Методические указания
к выполнению курсовой работы.

Для студентов всех специальностей
Факультета химической технологии и экологии.

Москва – 2015 г.

УДК 661.7.

Производство метил-трет.бутилового эфира с использованием катализатора сульфокатионита в реакторе адиабатического типа (И.С. Паниди, В.А. Трофимов). - М.; РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2015, 17 с.

В методических указаниях даны варианты комплектов исходных данных процесса производства МТБЭ, необходимые для проведения расчета установки, включающей в свой состав наиболее распространенное в мировой технической практике реакционное устройство — реактор адиабатического типа. Приведена структура пояснительной записки.

В методическом указании подробно изложен принцип проведения технологического расчёта, основы которого положены в основу программ расчета основных материальных потоков установки.

Составленные программы, позволяют также провести тепловой расчёт аппаратов реакционного блока, позволяющий вычислить как величину интегрального значения удельного теплового эффекта, учитывающего и целевую, и побочные реакции, а также суммарную теплоту процесса, рассчитанную с учетом производительности процесса.

Методические указания предназначены для студентов химико-технологического факультета.

Издание подготовлено на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности.

Работа одобрена и рекомендована к изданию учебно-методической комиссией факультета химической технологии и экологии.

Рецензент проф. Ф.Г. Жагфаров.

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015 г.

Общие положения.

Курсовая работа по технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности выполняется в соответствии с учебным планом и имеет своей целью закрепление студентами знаний, полученных при изучении теоретического курса, более глубокое ознакомление с сырьевой базой и технологией конкретных производств, приобретение практических навыков в области расчета и проектирования технологических установок и отдельных аппаратов.

Курсовая работа, выполняемая студентами на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности, оформляется в виде пояснительной записки и технологической схемы процесса, выполняемой в формате А4 или А3 и включаемой в состав пояснительной записки.

Все расчеты проводятся с использованием международной системы единиц измерения (СИ), технологическая схема вычерчивается в соответствии с требованиями ГОСТ системы ЕСКД.

1. Структура расчетно-пояснительной записки.

1.1. Титульный лист.

1.2. Задание на курсовую работу. Задание студент получает на кафедре технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности у преподавателя - руководителя курсовой работы. В задании указывается тема, номер варианта комплекса необходимых для выполнения работы исходных данных, приведенных в приложении к настоящим методическим указаниям.

1.3. Оглавление.

1.4. Введение. Во введении студенту необходимо отметить роль оксигенатов (и в частности, МТБЭ) в создании современных экологически оптимальных сортов углеводородных топлив, перспектив развития их производства в наиболее развитых в техническом отношении странах.

1.5. Обзор литературы. Краткий обзор литературы по промышленным

методам получения МТБЭ и его аналогов: химизм и оптимальные условия синтеза, источники сырья и особенности технологического оформления процесса (типы реакционных устройств, методы очистки отработанной углеводородной фракции от метанола, области применения целевого продукта и отработанной углеводородной фракции). Исторические, экономические и экологические аспекты производства и применения МТБЭ и его аналогов.

1.6. Технологическая схема. Физико-химические основы выбранного способа производства МТБЭ, обоснование выбора технологической схемы процесса, описание технологической схемы процесса с указанием технологического режима и назначения отдельных аппаратов.

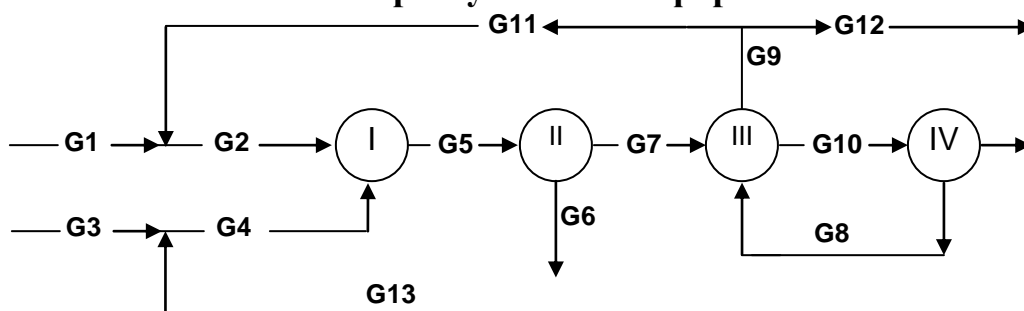
1.7. Расчет материальных потоков установки, определение расходных показателей процесса.

1.8. Определение теплоты процесса получения МТБЭ, теплового эффекта реакции.

1.9. Расчет теплового баланса реактора, определение температуры потока реакционной массы на выходе из реактора (при необходимости из реакторов и определение расхода охлаждающей воды, подаваемой в межтрубное пространство холодильника, расположенного между реакторами).

1.10. Литература. Ссылка на литературу приводится в тексте, литературные источники располагаются в порядке цитирования и приводятся в соответствии с правилами библиографического описания произведений.

2. Схема материальных потоков установки производства метилтретбутилового эфира.



I - реактор, II - колонна для выделения технического МТБЭ, III – колонна для отмывки метанола водой, IV - колонна регенерации метанола.

G1 - свежая углеводородная фракция C₄, G2 - углеводородная фракция C₄ на входе в реактор, G3 - свежий метанол, G4 - метанол на входе в реактор, G5 - реакционная масса на выходе из реактора, G6 - технический МТБЭ на выходе с установки, G7 - углеводород-метанольная смесь, G8 - водный конденсат, G9 - отработанная углеводородная фракция C₄ после извлечения метанола, G10 - водный метанол, G11 - рециркулирующая отработанная углеводородная фракция C₄, G12 - отработанная углеводородная фракция C₄ с установки.

3. РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА МТБЭ.

3.1. Исходные данные.

Варианты исходных данных приведены в приложении 2, выбор варианта определяется в задании преподавателем.

3.1.1. Для проведения расчета приняты следующие обозначения:

- Общее количество потока - G , кг/час,
- Номера потоков - согласно схеме.
- Порядковые номера компонентов потоков:
(1) - изобутилен, (2) - н-бутилены, (3) - изобутан, (4) - н- бутан, (5)- вода, (6) - метанол, (7) - собственно МТБЭ, (8) -трет.бутанол, (9) - диизобутилен.

Конверсия изобутилена - a_1 , доли.

Селективность процесса по изобутилену (в расчете на МТБЭ) - $SIMT$, доли масс.

Доля изобутилена, пошедшего на образование трет-бутанола, - $SITB$, доли масс.

Доля изобутилена, пошедшего на образование диизобутилена, - $SIDI$, доли масс.

Допустимая концентрация изобутилена в отработанной углеводородной фракции - x_d , доли масс.

Соотношение метанол: изобутилен - MI - доли мольн.

Соотношение вода: отработанная углеводород-метанольная фракция - WUV , доли масс.

Непрерывный процесс производства МТБЭ реализуется в вертикально расположенном пустотелом аппарате, заполненном гетерогенным пористым катализатором КУ-23, представляющем собой сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом. Подача реакционной смеси в реактор осуществляется снизу вверх. Катализатор удерживается в реакционной зоне

с помощью специальной сетки, препятствующей попаданию гранул катализатора в расположенные за реактором аппараты.

В качестве сырья для производства МТБЭ практически во всех странах используют метанол и изобутилен-содержащую углеводородную фракцию C₄, выделяемую из газообразных продуктов вторичных процессов нефтепереработки (термический, каталитический крекинг, пиролиз), а также дегидрированием n-бутана и изобутана. Как правило, кроме изобутилена в составе указанных фракций содержатся n-бутен-1 и n-бутен-2, в ряде случаев, бутадиен-1,3, а также насыщенные углеводороды изобутан и n-бутан.

В основе процесса - взаимодействие изобутилена с метанолом, протекающее в соответствии с уравнением:



Процесс реализуется таким образом, что кроме изобутилена другие компоненты, входящие в углеводородную фракцию C₄, с метанолом практически не реагируют, в связи с чем этот процесс может рассматриваться и как хемосорбционный метод извлечения изобутилена из указанных фракций.

Заданием определяется содержание изобутилена в отработанной у/в фракции $X_{12}(1) \leq x_d$.

Примечание: Здесь и далее индекс (1) будет принадлежать только изобутилену.

Концентрация изобутилена в отходящей с установки отработанной у/в фракции при однократном прохождении сырьевого потока через реакционный аппарат определяется из выражения:

$$X_{12}(1) = (1 - \alpha) * X_1(1) / [1 - \alpha * X_{12}(1)], \text{ доли масс} \quad (1)$$

Если вычисленное таким образом значение $X_{12}(1)$ отвечает условию, приведенному в задании, т.е. $X_{12}(1) \leq x_d$, то это означает, что сырьевой поток углеводородной фракции может быть непосредственно направлен в

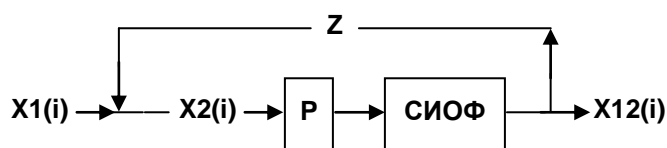
реактор.

3.2. Расчет состава углеводородного потока на входе в реактор.

В тех случаях, когда вычисленное значение $X_{12}(1) > x_d$, решение задачи может быть достигнуто только одним путем: снижением концентрации изобутилена в у/в потоке на входе в реактор путем разбавления свежего сырья отработанной углеводородной фракцией.

Рассмотрим расчет такой системы.

Рис. 3.2.1. Схема потоков углеводородной фракции с применением рециркуляции.



P - реактор, СИОФ - система извлечения отработанной у/в. фракции, Z - степень разбавления - отношение количества циркулирующего потока к свежему, $X_1(i)$ - концентрация компонента в свежей фракции, $X_2(i)$ - концентрация компонента в отработанной у/в фракции.

С учетом обозначений потоков на рис. 3.2.1. выражение (1) принимает вид:

$$X_{12}(1) = X_2(1) \cdot (1 - a) / (1 - X_2(1) \cdot a), \text{ доли масс.}, \quad (2)$$

Отсюда после преобразований получаем выражение для определения величины концентрации изобутилена на входе в реакционный блок:

$$X_2(1) = X_{12}(1) / (1 - a - X_{12}(1) \cdot a), \text{ доли масс.} \quad (3)$$

С другой стороны, из рис. 3.3.1. ясно, что

$$X_2(1) = X_1 + Z \cdot X_{12}(1) / (1 + Z), \text{ доли масс.} \quad (4)$$

Далее после несложных преобразований получаем выражение для определения необходимой степени разбавления свежего сырья отработанной у/в фракцией C_4 :

$$Z = (X_1(1) - X_2(1)) / (X_2(1) - X_{12}(1)), \text{ доли масс.} \quad (5)$$

Содержание остальных компонентов углеводородного потока на входе в реактор вычисляют по формуле:

$$X2(i) = (X1(i) + X12(i)*Z)/(1+Z), \text{ доли масс.} \quad (6)$$

3.3. Определение состава материальных потоков установки производства МТБЭ.

В начале расчета необходимо определить часовую производительность по свежей углеводородной фракции ($G1$, кг/час), поступающей на установку.

Зная ее состав, не сложно определить содержание компонентов потока $G1$, что сведено в табл. 3.3.1.

Состав свежей у/в фракции, поступающей на установку. **Таблица 3.3.1.**

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Изобутилен	X1(1)	G1(1)
Н- бутилены	X1(2)	G1(2)
Изобутан	X1(3)	G1(3)
Н- бутан	X1(4)	G1(4)
Всего	1,0000	G1

Количество углеводородной фракции на входе в реактор ($G2$) с учетом рециркулирующей отработанной углеводородной фракции:

$$G2 = (1 + Z)*G1, \text{ кг/час} \quad (7)$$

Отсюда определяются компоненты потока $G2$:

Состав у/в фракции на входе в реактор. **Таблица 3.3.2.**

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Изобутилен	X2(1)	G2(1)
Н- бутилены	X2(2)	G2(2)
Изобутан	X2(3)	G2(3)
Н- бутан	X2(4)	G2(4)
Всего	1,0000	G2

Количество конвертированного изобутилена составляет:

$$GKI = G2(1) * aI, \text{ кг/час} \quad (8)$$

Количество непрореагировавшего изобутилена:

$$GN1 + G2(1) * (1 - aI), \text{ кг/час} \quad (9)$$

Количество свежего метанола на входе в реактор с учетом его мольного отношения к поступающему в реактор изобутилену:

$$G4(5) = 0,57 * G2(1) * MI, \text{ кг/час.} \quad (10)$$

где 0,57 - мол. масса метанола/мол. масса изобутилена.

Количество воды, пошедшей на образование трет-бутанола:

$$G4(6) = 0,32 * GKI * SITB, \text{ кг/час} \quad (11)$$

где 0,32 - мол. масса воды / мол. масса изобутилена.

В расчете условно принимаем, что вода поступает в реактор со свежим метанолом.

Следовательно, можно принять, что поток G4 состоит из следующих компонентов:

Таблица 3.3.3.

Состав свежего технического метанола на входе в реактор.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Метанол	X4(5)	G4(5)
Вода	X4(6)	G4(6)
Всего	1,0000	G4

Количество образовавшегося МТБЭ:

$$G5(7) = 1,57 * GKI * SIMT, \text{ кг/час.} \quad (12)$$

где 1,57 - мол. масса МТБЭ/ мол. масса изобутилена.

Количество образовавшегося трет-бутанола:

$$G5(8) = 1,32 * GKI * SITB, \text{ кг/час.} \quad (13)$$

где 1,32 - мол. масса трет-бутанола / мол. масса изобутилена.

Количество образовавшегося диизобутилена:

$$G5(9) = GKI * SIDI, \text{ кг/ час} \quad (14)$$

Количество метанола, пошедшего на образование МТБЭ:

$$G_{KME} = 0,36 * G_5(7), \text{ кг/час} \quad (15)$$

где 0,36 - мол. масса метанола/ мол. масса МТБЭ.

Примечание: Затратами метанола на другие продукты в расчете пренебрегаем.

Тогда реакционная смесь на выходе из реактора содержит следующее количество метанола:

$$G_5(5) = G_4(5) - G_{KME}, \text{ кг/час} \quad (16)$$

Таким образом, состав и количества компонентов потока G_5 , выходящего из реактора, можно представить данными, приведенными в табл. 3.3.4.

Состав реакционной массы на выходе из реактора. Таблица 3.3.4.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Изобутилен	X5(1)	G5(1)
Н-бутилены	X5(2)	G5(2)
Изобутан	X5(3)	G5(3)
Н-бутан	X5(4)	G5(4)
Метанол	X5(5)	G5(5)
МТБЭ	X5(7)	G5(7)
Трет-бутанол	X5(8)	G5(8)
Диизобутилен	X5(9)	G5(9)
Всего	1,0000	G5

Заданием определено, что технический МТБЭ после выделения его из реакционной смеси в аппарате 2 содержит, наряду с трет-бутанолом и диизобутиленом, некоторое количество X6(5) метанола. Отсюда следует, что состав и общее количество технического МТБЭ, забираемого с низа аппарата 2 и выводимого с установки в качестве целевого продукта, могут быть представлены данными, приведенными в табл. 3.3.5.

Состав технического МТБЭ, выводимого с установки. Таблица 3.3.5.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
МТБЭ*	X6(7)	G6(7)
Трет. бутанол	X6(8)	G6(8)
Диизобутилен	X6(9)	G6(9)
Метанол	X6(5)	G6(5)
Всего	1,0000	G6

*) Здесь под МТБЭ понимается собственно метил-третбутиловый эфир, отвечающий его химической структуре.

В паровой фазе через верх аппарата 2 из реакционной массы отгоняется смесь отработанной у/в фракции и метанола. Количество последнего (с учетом того, что часть его удаляется из реакционной смеси G5 в жидкой фазе и выводится из аппарата 2 в составе технического МТБЭ), составляет:

$$G7(5) = G5(5) - G6(5), \text{ кг/час} \quad (17)$$

Тогда состав углеводород-метанольной смеси, отгоняемой в аппарате 2 от технического МТБЭ, может быть представлен данными, сведенными в таблицу 3.3.6.

Состав углеводород - метанольной смеси. Таблица 3.3.6.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Изобутилен	X7(1)	G7(1)
Н- бутилены	X7(2)	G7(2)
Изобутан	X7(3)	G7(3)
Н- бутан	X7(4)	G7(4)
Метанол	X7(5)	G7(5)
Всего	1,0000	G7

Количество водного конденсата (G8), поступающего в аппарат 3 для извлечения метанола из углеводород-метанольной смеси, составляет:

$$G8 = G7 * WUV, \text{ кг/час} \quad (18)$$

Принимая к расчету, что метанол, содержащийся в углеводородном потоке G7, полностью извлекается из него водой, а последняя, в силу

нерастворимости в парафиновых углеводородах, будет отсутствовать в у/в фракции после операции извлечения из нее метанола, можем представить составы и количества потоков G9, G10 и их компонентов, как это показано в таблицах 3.3.7. и 3.3.8.

Состав отработанной углеводородной фракции. Таблица 3.3.7.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Изобутилен	X9(1)	G9(1)
Н- бутилены	X9(2)	G9(2)
Изобутан	X9(3)	G9(3)
Н- бутан	X9(4)	G9(4)
Всего	1,0000	G9

Состав водно-метанольного потока. Таблица 3.3.8.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Метанол	X10(5)	G10(5)
Вода	X10(6)	G10(6)
Всего	1,0000	G10

В дальнейшем учитываем следующее:

$$G11 = Z * G1, \text{ кг/час} \quad (19)$$

$$G12 = G9 - G11, \text{ кг/час} \quad (20)$$

$$X9(0) = X11(i) = X12(i), \text{ доли масс.} \quad (21)$$

Тогда составы соответствующих потоков (G11 и G12) могут быть представлены в соответствующих таблицах.

Состав рециркулирующей углеводородной фракции. Таблица 3.3.9.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Изобутилен	X11(1)	G11(1)
Н- бутилены	X11(2)	G11(2)
Изобутан	X11(3)	G11(3)
Н- бутан	X11(4)	G11(4)
Всего	1,0000	G11

Таблица 3.3.10.

Состав отработанной углеводородной фракции, выводимой с установки.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Изобутилен	X12(1)	G12(1)
Н-бутилены	X12(2)	G12(2)
Изобутан	X12(3)	G12(3)
Н-бутан	X12(4)	G12(4)
Всего	1,0000	G12

Поток G10, количество которого, как и его составных частей, приведены в табл.3.3.8., в аппарате 4 делится на два потока: метанол (G13) и воду (GG8).

При этом следует учитывать, что

$$G13 = G10(5), \text{ кг/час} \quad (22)$$

$$G8 = G10(6), \text{ кг/час} \quad (23)$$

По экологическим и экономическим соображениям метанол не может быть выведен с установки, вследствие чего он целиком направляется на рециркуляцию и смешивается со свежим метанолом (G3).

То же самое относится и к водному конденсату, который контактировал с ядом (метанолом). По этой причине конденсат не может быть выведен с установки, вследствие чего он также направляется на рециркуляцию и после охлаждения снова используется для извлечения метанола из углеводород-метанольной фракции в аппарате 3.

Отсюда количество свежего метанола, поступающего на установку, составляет:

$$G3(5) = G4(5) - G13, \text{ кг/час.} \quad (24)$$

Учитывая принятое ранее допущение, что вода приходит в реактор со свежим метанолом, можем записать, что

$$G4(6) = G3(6), \text{ кг/час} \quad (25)$$

Тогда состав потока G3 может быть записан следующим образом:

Состав свежего метанола, поступающего на установку. Таблица 3.3.11.

Компонент	Содержание, доли масс.	Количество, кг/час.
Метанол	X3(5)	G3(5)
Вода	X3(6)	G3(6)
Всего	1,0000	G3

Расчет материальных потоков процесса производства МТБЭ с применением реактора адиабатического типа проводится на ЭВМ по программе, выполненной на языке Паскаль.

Результаты расчёта содержат количества и состав всех 13 потоков, указанных на рис.2.1.

По полученным данным необходимо определить:

- расходные показатели процесса по углеводородной фракции и метанолу;
- количество отработанной углеводородной фракции C_4 в расчёте на 1 т производимого МТБЭ.

4. Расчет теплового эффекта и теплоты реакции.

Расчёт теплового эффекта и теплоты реакции в процессе производства МТБЭ проводится с применением программы для работы на ЭВМ. Для этих целей пользуются величинами теплот образования исходных и конечных продуктов, приведённых в соответствующей справочной литературе.

В результате расчёта определяется как общее количество тепла, выделяющегося в процессе (теплота реакции — QR , кДж/час), так и его удельные значения (тепловой эффект реакции — QUG , кДж/кг и QUM , кДж/моль изобутилена). Последние сравниваются с соответствующими данными, опубликованными в литературе.

5. Расчёт температуры реакционного потока на входе в реактор.

Использованием вычисленного значения теплоты реакции составляется тепловой баланс исследуемого процесса и решается относительно температуры входа реакционного потока. При этом температура на выходе из

реактора принимается не выше 75 град. Цельсия. При необходимости к расчету можно принимать и реакционный блок из двух аппаратов, в которых должна быть общая конверсия, равная заданной. В этом случае регулировка режима процесса достигается разумным сочетанием температур на входе и выходе потоков из реактора и конверсии изобутилена в нём.

6. Литература.

1. Голубева И.А., Толстых Л.И. Основы технологии нефтехимического синтеза и производство присадок. Учебное пособие, М. ГАНГ им. И.М Губкина, 1996.- 116 с.
2. Трофимов В.А. Производство метил-трет.алкиловых эфиров. Химия и технология топлив и масел, 1994, № 6.
3. Бойко Ю.А., Баклашов К.В. Производство экологически чистой высокооктановой добавки к бензину. Химия и технология топлив и масел, 2002, № 3, с. 15 — 17.
4. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. - М. Недра-Бизнесцентр, 2000, Изд. 3-е, перераб. и доп., 677 с.
5. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчёты. Л. Химия, 1997. - 360 с.
6. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. Справ.Табл., М. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1998, 76 с.

Приложение 1.

Исходные данные для расчета установки производства МТБЭ.

Показатель процесса	Варианты заданий							
	1	2	3	4	5	6	7	8
G, тыс. т./год.	70,0	72,0	78,0	80,0	76,0	72,0	83,0	77,0
x1(1), доли масс.	0,432	0,328	0,285	0,180	0,200	0,305	0,402	0,162
x1(1), доли масс.	0,268	0,302	0,375	0,420	0,355	0,340	0,274	0,298
x1(1), доли масс.	0,095	0,170	0,145	0,225	0,235	0,165	0,122	0,243
x1(1), доли масс.	0,205	0,200	0,195	0,175	0,210	0,190	0,202	0,297
x1(1), доли масс.	0,970	0,960	0,965	0,980	0,985	0,974	0,968	0,973
a1, доли масс.	0,980	0,985	0,982	0,987	0,981	0,984	0,986	0,989
SIMT, доли масс.	0,010	0,005	0,012	0,008	0,010	0,012	0,010	0,006
SIDI, доли масс.	0,010	0,010	0,006	0,005	0,009	0,004	0,004	0,005
xd, доли масс.	0,005	0,004	0,006	0,005	0,006	0,005	0,004	0,005
MI, кг/кг	1,20	1,10	1,15	1,10	1,08	1,05	1,09	1,15
WUV, кг/кг	0,25	0,30	0,28	0,32	0,24	0,29	0,31	0,35