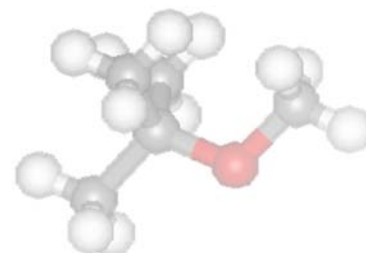
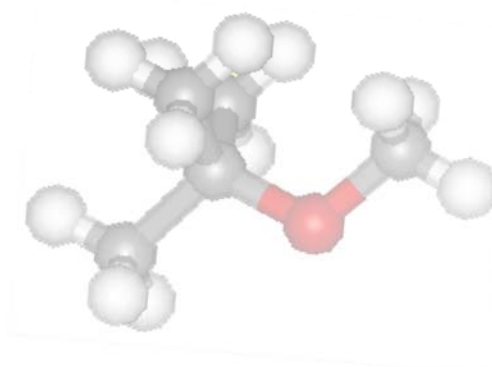


Синтез высокооктановых эфирных компонентов



Синтез высокооктановых эфирных компонентов.

Вовлечение нетоксичных оксигенатов – метил-трет-бутилового (МТБЭ), метил-трет-амилового (МТАЭ), этил-трет-бутилового (ЭТБЭ) и этил-трет-амилового (ЭТАЭ) эфиров в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив позволяет получать высокооктановый бензин без вовлечения ароматических углеводородов или снижая их. Октановые характеристики перечисленных эфиров очень высоки (см. таблицу 1):

Таблица 1.

Октановые характеристики бензинов

	ОЧИ	ОЧМ
МТБЭ	115-135	101
ЭТБЭ	118	101-102
МТАЭ	112	98-99
ЭТАЭ	105	95

ОЧИ – октановое число по исследовательскому методу.

ОЧМ – октановое число по моторному методу.

ОАО НИИ "Ярсинтез" занимается проблемой получения высокооктановых эфирных компонентов моторных топлив с 1973 года. На лабораторных и полупромышленных установках были подробно исследованы процессы синтеза и выделения МТБЭ, МТАЭ, ЭТБЭ получаемых из C_4 и C_5 фракций различного происхождения и метанола или этанола.

ОАО НИИ "Ярсинтез" располагает полным набором данных, необходимых для разработки и проектирования процессов получения МТБЭ, МТАЭ, ЭТБЭ, ЭТАЭ и их смесей с углеводородами в виде высокооктановых эфирсодержащих компонентов (ВЭК), а также обладает опытом по пуску, освоению и промышленной эксплуатации этих производств. Все технологии, за исключением ЭТАЭ, начиная с 1988 года, получили свою реализацию в промышленном масштабе.

Особенностью технологических процессов ОАО НИИ «Ярсинтез» является использование ионитного формованного катализатора, специально разработанного ОАО НИИ «Ярсинтез» для совмещенных реакционно-ректификационных и реакционно-экстракционных процессов. Катализатор наряду с высокими кислотно-каталитическими свойствами обладает свойствами массообменной насадки с высокими гидродинамическими характеристиками, что позволяет эффективно решать вопрос конструкции реактора.

Процесс получения МТБЭ или других эфиров протекает в мягких условиях. Чистота получаемого алкил-трет-алкилового эфира может достигать 99,9 % масс. Типичные составы для получаемых в промышленности МТБЭ и МТАЭ приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристика продуктов – МТБЭ, ЭТБЭ, % масс.

	в производстве МТБЭ	в производстве ЭТБЭ
	МТБЭ	ЭТБЭ
Эфир	98-99	96-97
C ₄ углеводороды	0,1	0,1
Спирт, не более	0,5	1,0
трет-бутиловый спирт, не более	0,5	0,5
Диизобутилен, не более	0,4	0,4

Срок службы катализатора зависит от чистоты используемого сырья и достигает 5 лет.

Расходные показатели на 1 т эфира по реагентам близки к стехиометрическим, по катализатору и энергозатратам близки или не хуже приведенных для МТБЭ (Таблица 3.).

Таблица 3.

Расходные показатели (на 1 т МТБЭ).

Наименование	Из C ₄ фракции, содержащей 45-50 % изобутилена	Из C ₄ фракции, содержащей 12-15 % изобутилена
Изобутилен, т	0,64 (0,55*)	0,64 (0,55*)
Метанол, т	0,37 (0,46 *)	0,37 (0,46 *)
Катализатор, кг	0,1	0,3
Пар, т	0,30-0,35	1,0-1,2
Охлаждающая вода, м ³	23-25	35-40

*- для ЭТБЭ.

Благодаря оригинальной технологии «каталитической дистилляции» с противотоком реагентов и внутренним теплосъемом преодолены термодинамические ограничения и теплота реакции используется для непрерывного отделения и вывода продуктов. Конверсия трет-олефинов может достигать 99-100%

Использование формованного катализатора для реакционно-ректификационного процесса синтеза эфиров позволяет упростить конструкцию реактора и операции загрузки и выгрузки катализатора, что в сравнении с зару-

бежными технологиями, использующими мелкозернистые катализаторы, значительно удешевляет процесс.

К другим преимуществам оригинальной технологии относятся:

- 1). Широкий диапазон применяемого изобутиленсодержащего сырья:
 - по получению сырья: фракция дегидрирования изобутана, каталитического и парового крекинга (как после выделения дивинила, так и в его присутствии), олигомеризации легких углеводородов и др.;
 - по содержанию изобутилена от 10 до 60 %.
- 2). Простота работы установки и ее обслуживание.
- 3). Возможность организации производства на базе недействующего или законсервированного оборудования.
- 4). Процесс отличается самыми низкими энергозатратами
- 5). Отсутствие проблем с загрязнением окружающей среды: отработанный катализатор подвергается регенерации и повторно используется в производстве эфиров. Возможно использование отработанного катализатора в производстве цемента, а также для рекультивации почв. Количество сточных вод незначительно (10-20 кг на 1 т эфира), и они могут быть направлены на биологические очистные сооружения без какой-либо локальной очистки.
- 6). Возможность реализации других технологий на том же оборудовании: получение ЭТБЭ, МТАЭ, ЭТАЭ или их смесей с углеводородами.

Технология ОАО НИИ "Ярсинтез" не накладывает никаких ограничений по производительности установки. Существующие в настоящее время производства имеют мощности от 7 до 200 тыс. т. МТБЭ в год.

На ряде НПЗ внедрена технология ОАО НИИ "Ярсинтез" совместного получения МТБЭ и МТАЭ на базе C_4 - C_5 -фракции углеводородов каталитического крекинга. Так, на блоке МТБЭ типовой установки каткрекинга КТ-1 с переходом на использование C_4 - C_5 -фракции выход высокооктанового компонента возрастает с 30-40 тыс. т. МТБЭ до 200 тыс. т. ВЭК в год в зависимости от количества привлекаемых углеводородов C_5 . Характерный состав ВЭК представлен в таблице 4.

Таблица 4.

Характерный состав ВЭК.

№ п/п	Наименование показателя	Норматив
1	Внешний вид	прозрачная жидкость
2	Массовая доля метил-трет-алкиловых эфиров (МТБЭ+МТАЭ), % не менее	25
3	Массовая доля спиртов, % не более	1,0
4	Массовая доля у/в C_8 и C_{10} , % не более	0,2
5	Массовая доля углеводородов C_5	не нормируется
6	Массовая доля влаги, % не более	0,1

В таблице 5 представлен список предприятий, на которых эксплуатируются установки получения высокооктановых компонентов, работающие по технологии ОАО НИИ «Ярсинтез».

В последние годы ОАО НИИ «Ярсинтез» направляет свои усилия на расширение сырьевой базы высокооктановых компонентов за счет привлечения в производство эфиров этанола в том числе растительного происхождения.

С 2006 года на блоке МТБЭ в Мажекяйе начато производство ЭТБЭ на основе этанола, готовится к промышленной реализации процесс получения ЭТБЭ в Омске и совместный синтез ЭТБЭ и ЭТАЭ на ЗАО "ЛИНИК" (Украина).

Таблица 5.

Список предприятий, на которых имеются установки получения высокооктановых компонентов, работающие по технологии ОАО НИИ «Ярсинтез».

Предприятие	Мощность, тт/год	Источник сырья	Продукт
“Мажейкю Нафта”, г.Мажейкяй, Литва	40 (по МТБЭ) 200 (по ВЭК)	Кат. крекинг	МТБЭ / ВЭК
“Омский НПЗ”, г. Омск	35	Кат. крекинг	МТБЭ
ЗАО “Экоойл”, г. Омск	до 200	Пиролиз / дегидрирование изобутана	МТБЭ
“Уфимский ОЛ НПЗ”, г. Уфа	35 (по МТБЭ) 100 (по ВЭК)	Кат. крекинг	МТБЭ / ВЭК
ЗАО “Коримос”, г. Москва	Уст-ка МТБЭ -25 Уст-ка МТАЭ -30	Кат. крекинг	МТБЭ, МТАЭ
“Сибурхимпром”, г. Пермь	25	Пиролиз	МТБЭ
“Тобольский НХК”, г. Тобольск	100	Дегидрирование изобутана	МТБЭ
ОАО “ЛИНОС”, Лисичанск, Украина	35 (по МТБЭ) 100 (по ВЭК)	Кат. крекинг	МТБЭ / ВЭК
"Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез", г. Ярославль	40	Кат. крекинг	МТБЭ
АО "Петротел-ЛУКОЙЛ" г. Плоешти, Румыния.	Уст-ка МТБЭ -23 Уст-ка МТАЭ - 20	Кат. крекинг	МТБЭ МТАЭ