

**ОАО НИИ "ЯРСИНТЕЗ"**

**ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ  
ПО ТЕХНОЛОГИЯМ ПРОИЗВОДСТВА  
ВЫСОКООКТАНОВЫХ ЭФИРОВ  
ОАО НИИ "ЯРСИНТЕЗ"**

ЯРОСЛАВЛЬ, 2015

ОАО НИИ "Ярсинтез" (ранее НИИМСК) занимается технологией получения высокооктановых эфирных компонентов бензинов с 1973 г. За это время разработано несколько технологий получения высокооктановых компонентов: метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), метил-трет-амилового эфира (МТАЭ / ТАМЭ), этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ) и других эфиров.

Для получения МТБЭ или ЭТАЭ из фракции дегидрирования изобутана и МТАЭ из фракции дегидрирования изопентана мы можем предложить наиболее совершенную технологическую схему с реализацией принципа "каталитической дистилляции", позволяющую иметь максимальную производительность и эффективность.

## **1. Сырье.**

1.1. В качестве сырья для получения эфиров пригодна любая углеводородная фракция, содержащая третичные изоолефины.

Изобутан-изобутиленовая фракция дегидрирования изобутана и изопентан-изоамиленовая фракция дегидрирования изопентана пригодны для использования в производствах эфиров без дополнительной очистки или подготовки.

1.2. Метанол соответствует ГОСТ 2222-95, высший сорт.

1.3. Этанол.

Содержание, %:

- массовая доля основного вещества – не менее 99,5;

- массовая доля воды – не более 0,5.

## 2. Качество продукции.

### 2.1. Метил-трет-бутиловый эфир.

Товарный МТБЭ соответствует требованиям ТУ 38.103704-90 с  
изм.1,2,3,4,5,6,7 марка А.

Показатели	марка А	марка Б	марка В
Массовая доля метил-трет-бутилового эфира*, %, не менее	98,0	96,0	94,0
Массовая доля спиртов (метанола и трет-бутанола), %, не более	1,5	2,5	4,0
Массовая доля углеводородов С4 и С8, %, не более	1,5	1,5	3,0
Массовая доля влаги, %, не более	0,10	0,10	0,10
Механические примеси	отс.	отс.	отс.

\* без учета углеводородов С<sub>5</sub>

### 2.2. Этил-трет-бутиловый эфир.

Товарный ЭТБЭ соответствует требованиям ТУ 2434-416-05842324-  
2006.

Показатели	марка А	марка Б	марка В
Массовая доля этил-трет-бутилового эфира*, %, не менее	96,0	90,0	85,0
Массовая доля этанола, %, не более	1,0	2,0	3,0
Массовая доля трет-бутанола, %, не более	2,0	3,0	3,0
Массовая доля диэтилового эфира, %, не более	0,5	0,5	0,5
Массовая доля углеводородов С4, %, не более	1,0	1,5	2,0
Массовая доля углеводородов С8, %, не более	1,5	2,0	2,0
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,1	0,1
Массовая доля метил-трет-бутилового эфира, %, не менее	0,5	5,0	12,0
Механические примеси	отс.	отс.	отс.

\* без учета углеводородов С<sub>5</sub>

### 2.3. Метил-трет-амиловый эфир.

Соответствует требованиям ТУ 2434-001-13631309-95.

Показатели	марка А
Внешний вид	прозрачная жидкость
Массовая доля метил-трет-амилового эфира, %, не менее	98,0
Массовая доля спиртов, %, не более	1,5
Массовая доля углеводородов С5 и С10, %, не более	1,5
Массовая доля влаги, %, не более	0,10
Механические примеси	отс.

### 3. Катализаторы синтеза МТБЭ.

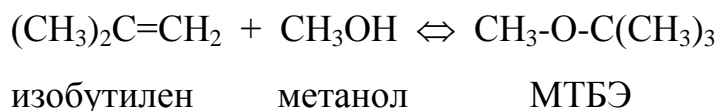
В процессе используются ионитные формованные катализаторы КИФ и КУ-2ФПП, разработанные в ОАО НИИ "Ярсинтез".

#### Характеристика формованных катализаторов

Показатели	КУ-2ФПП			КИФ	
	марка А	марка А <sub>1</sub>	марка А <sub>2</sub>	марка А <sub>1</sub>	марка А <sub>2</sub>
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 <sup>3</sup> , не более	0,6	0,6	0,6	0,75	0,75
Массовая доля влаги, %, не более	30	30	30	30-60	30-60

#### 4. Описание процесса.

Процесс производства высокооктановых эфиров (МТБЭ, ЭТБЭ, МТАЭ) основан на реакции селективного взаимодействия третичного олефина (изобутилена или изоамиленов: 2-метил-бутен-1 и 2-метил-бутен-2) со спиртом (метанол или этанол), например:



Реакция протекает в мягких условиях (температура 50÷80°C, давление 4÷12 ата) в зависимости от получаемого продукта.

Технология процесса ОАО НИИ «Ярсинтез» основана на использовании специально разработанных для нее формованных катализаторов КИФ-Т и КУ-2ФПП. Технологическая схема производства любого из эфиров одинакова. Отличие имеет схема производства ЭТБЭ, где дополнительно включается узел осушки этанола.

Технология отличается надежностью и простотой (см. рис.1) и включает:

- узел синтеза и выделения эфира;
- узел очистки непрореагировавших углеводородов от спирта и рекуперации спирта;
- узел осушки этанола (для производства ЭТБЭ).

Синтез и выделение эфиров осуществляется в реакционно-ректификационном аппарате, состоящем из двух ректификационных и одной реакционной зон. Особенностью технологии процесса является использование крупногранулированного формованного катализатора. Катализатор совмещает высокие кислотно-каталитические свойства и свойства массообменной насадки с высокими гидродинамическими показателями, что позволяет эффективно решать вопрос конструкции реакционной зоны.

Благодаря оригинальному катализатору эффективно реализована технология «каталитической дистилляции», основанная на противотоке реагентов и внутреннем теплосъеме, позволяющая преодолеть термодинамические ограничения и использовать теплоту экзотермической реакции для непрерывного разделения и вывода продуктов. Конверсия третичных олефинов достигает 99 %. Концентрация целевого эфира в товарном продукте может составлять более 99 %.

Отработанная углеводородная фракция – изобутан или изопентан – возвращается на стадию дегидрирования.

## 5. Описание технологической схемы процесса.

Принципиальная технологическая схема процесса получения эфиров представлена на рис. 1.

Углеводородная фракция со стадии дегидрирования и спирт, предварительно смешиваясь в заданном соотношении, поступают в реактор Р-1, предназначенный для синтеза основного количества эфира.

В качестве реактора Р-1 предлагается использовать реактор испарительно-адиабатического типа. Основным отличием данного типа реакторов является снятие тепла реакции за счет испарения части реакционной массы. Процесс испарения контролируется давлением в реакторе. Реактор Р-1 представляет собой полый цилиндрический аппарат, заполненный катализатором.

Тепло реакции в реакторе испарительно-адиабатического типа снимается за счет разогрева реакционной массы от начальной температуры 30-45°С (на входе в реактор) до температуры 70-80°С (на выходе из реактора) и за счет испарения части реакционной массы.

Реакционная масса выводится из реактора Р-1 с верха аппарата двумя потоками: в паровой и жидкой фазе. Оба потока направляются в реакционно-ректификационный аппарат.

Реакционно-ректификационный аппарат К-3 включает три зоны:

- верхнюю ректификационную зону (для отделения непрореагировавших углеводородов С4 от метанола и эфиров);
- среднюю реакционно-ректификационную зону, заполненную катализатором (для синтеза эфиров и их вывода из зоны реакции);
- нижнюю ректификационную зону (для отделения МТБЭ от углеводородов С4 и метанола).



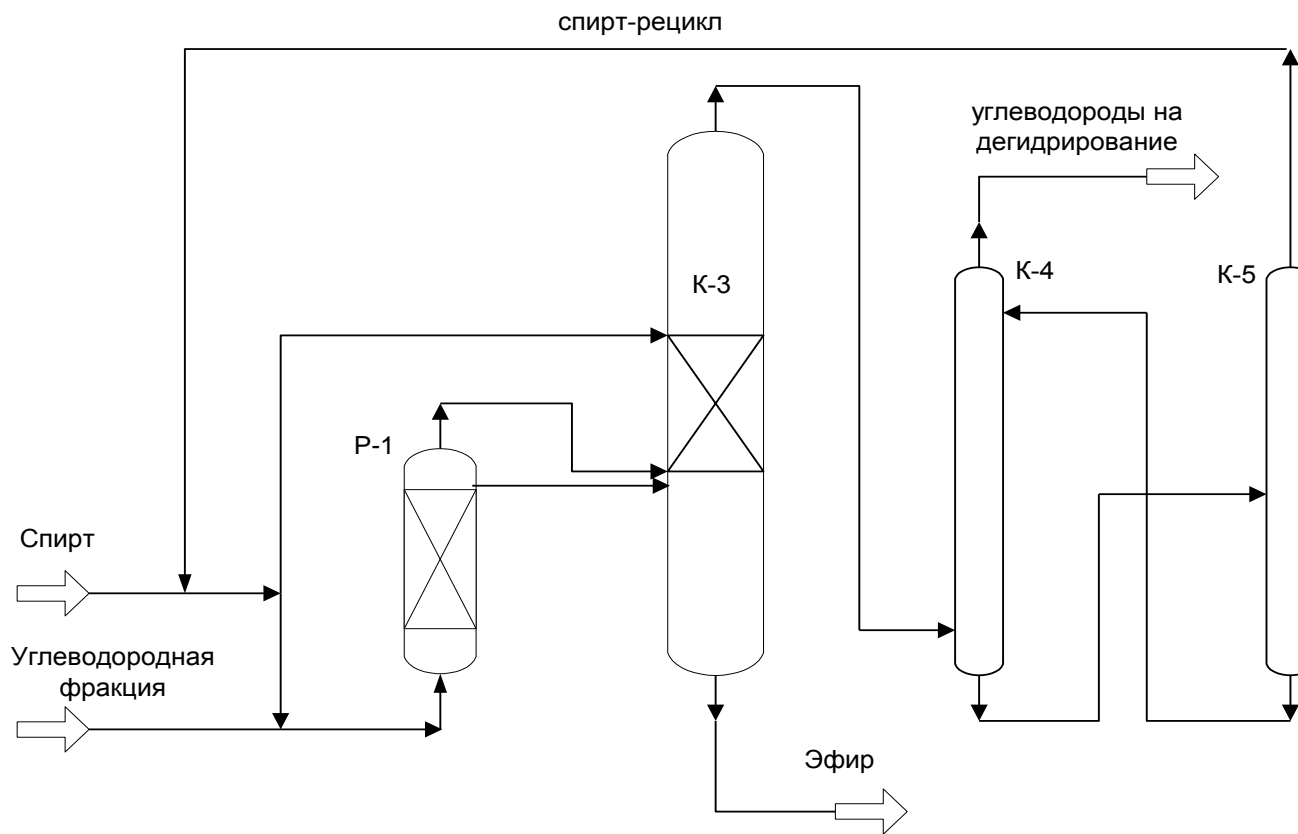


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения высокооктановых эфиров

Реакционная масса из реактора Р-1 поступает в аппарат К-3 под слой катализатора.

Катализатор в аппарате К-3 расположен в виде трех слоев на опорно-распределительных тарелках специальной конструкции.

Наверх катализатора в К-3 подается метанол.

Сверху аппарата К-3 отбирается бутан-бутиленовая фракция, которая подается в колонну К-4 водной отмывки С4-фракции от содержащегося в ней метанола.

Реакционно-ректификационный аппарат, представленный в данном описании как единый аппарат К-3, может быть конструктивно выполнен и в другом материальном оформлении, а именно с организацией всех трех зон в разных аппаратах или в любом другом сочетании двух зон в одном аппарате.

Кубовый продукт колонны К-3 – товарный эфир – выводится с установки.

В верхнюю часть колонны К-4 подается вода.

Сверху колонны К-4 отбирается отмытая углеводородная фракция, которая возвращается на стадию дегидрирования.

Промывная вода со спиртом из куба колонны К-4 подается в качестве питания в колонну К-5, предназначенную для отгонки спирта от воды.

Обогрев колонны К-5 осуществляется водяным паром через выносной кипятильник.

В случае использования метанола, спирт, отбираемый с верха колонны К-5, возвращается в емкость со свежим метанолом. В случае использования этанола, отогнанный спирт направляется на узел абсолютирования этанола для удаления воды.

Фузельная вода из куба колонны К-5 подается в верхнюю часть колонны К-4.

## **6. Сведения об отходах, стоках и выбросах с установки.**

В процессе получения эфиров образуются стоки, например, для производства МТБЭ:

- Фузельная вода (постоянный сброс в количестве 10-20 кг/т МТБЭ)

с составом:

- метанол, мг/л, не более	100
- формиат натрия, мг/л, не более	350
- ХПК бихроматн., мг/л, не более	250
- БПК, мг/л, не более	160

Сток пригоден для направления на биоочистные сооружения.

Технологические вредные выбросы в атмосферу отсутствуют.

## **7. Материальное исполнение.**

В связи с повышенной коррозионной агрессивностью используемого катализатора реактор Р-1, реакционную и нижнюю ректификационную зоны реакционно-ректификационного аппарата рекомендуется выполнить из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

Остальное технологическое оборудование выполняется из углеродистой стали.

В составе установки не используется лицензионное оборудование.

## **8. Площадь промышленной площадки.**

Установка синтеза эфиров в предлагаемом варианте достаточно компактна. Аналогичная установка ОАО "Тобольск-Нефтехим" (мощность 100 тыс.т/год) занимает площадь 25х45 м, без вспомогательных объектов (операторная, электроподстанция, подъездные пути и т.д.).

## 9. Эксплуатационные затраты.

### 9.1. Расходные показатели на 1 т МТБЭ:

- изобутан-изобутиленовая фракция, т – 1,41;  
в т.ч. изобутилен – 0,64;
- метанол, т – 0,36;
- пар (6 ата), т – 0,28;
- электроэнергия\*, кВт/ч – 7÷30;
- оборотная вода\*, м<sup>3</sup> – 19÷35;
- катализатор, кг сух. – 0,15.

\* в зависимости от типа теплообменников (воздушные, водяные).

### 9.2. Расходные показатели на 1 т МТАЭ:

- изопентан-изоамиленовая фракция, т – 1,52÷1,95;  
в т.ч. изоамилены – 0,69;
- метанол, т – 0,31;
- пар (6 ата), т – 0,30;
- электроэнергия\*, кВт/ч – 7÷30;
- оборотная вода\*, м<sup>3</sup> – 21÷37;
- катализатор, кг сух. – 0,18.

\* в зависимости от типа теплообменников (воздушные, водяные).

### 9.3. Расходные показатели на 1 т ЭТБЭ:

- изобутан-изобутиленовая фракция, т – 1,35;  
в т.ч. изобутилен – 0,58;
- этанол, т – 0,45;
- пар (6 ата), т – 0,33;
- электроэнергия\*, кВт/ч – 7÷30;
- оборотная вода\*, м<sup>3</sup> – 24÷40;
- катализатор, кг сух. – 0,20.

\* в зависимости от типа теплообменников (воздушные, водяные).

## **10. Преимущества технологии ОАО НИИ "Ярсинтез".**

Технология ОАО НИИ "Ярсинтез" представляется более прогрессивной по сравнению с зарубежными аналогами, использующими преимущества "каталитической дистилляции" (высокие конверсии изобутилена и, следовательно, низкие расходные показатели) поскольку отказывается от сложных и дорогостоящих систем загрузки катализатора, обусловленных его мелкозернистостью. Формованные катализаторы, разработанные ОАО НИИ "Ярсинтез", исключают эту проблему и загружаются "навалом", а при выгрузке отработанный катализатор из реактора высыпается по рукаву или лотку в тару.

Предлагаемая технология ОАО НИИ "Ярсинтез" основана на свойствах формованных катализаторов, которые производятся только в России.

ОАО НИИ «Ярсинтез» может предложить схему организации производства эфиров с использованием другой технологической схемы, например:

- использование трубчатого (изотермического) реактора вместо испарительно-адиабатического;
- исключение из схемы реакционно-ректификационного аппарата, с заменой его на 2 колонны ректификации и дополнительного проточного реактора;
- каскад проточных реакторов с колонной разделения.

Однако следует отметить, что данные варианты характеризуются более низкими конверсиями (90-94%) и худшими технико-экономическими показателями.

## 11. Реализация технологий ОАО НИИ "Ярсинтез".

Ниже представлен список предприятий, на которых имеются установки получения высокооктановых компонентов, работающих по технологии ОАО НИИ "Ярсинтез".

Предприятие	Мощность, тт/год	Источник сырья	Продукт
“Мажейкю Нафта”, г.Мажейкяй, Литва	40 (по МТБЭ/ЭТБЭ) 200 (по ВЭК)	Каталитический крекинг	МТБЭ / ВЭК* ЭТБЭ
ОАО “Газпромнефть- ОНПЗ”, г.Омск	35	Каталитический крекинг	МТБЭ
ЗАО “ЭКООЙЛ”, г.Омск	160	Пиролиз этилена / дегидрирование изобутана	МТБЭ
ОАО “Уфимский НПЗ”, г.Уфа	35 (по МТБЭ) 100 (по ВЭК)	Каталитический крекинг	МТБЭ / ВЭК*
ОАО “Газпромнефть- МНПЗ”, г.Москва	Уст-ка МТБЭ – 25 Уст-ка МТАЭ – 30	Каталитический крекинг	МТБЭ, МТАЭ
ЗАО “Сибур-Химпром”, г.Пермь	25	Пиролиз этилена	МТБЭ
ООО “Тобольск- Нефтехим”, г.Тобольск	100	Дегидрирование изобутана	МТБЭ
ПАО “Нижнекамский НХК”, г.Нижнекамск	40	Пиролиз этилена / дегидрирование изобутана	МТБЭ
ОАО “ЛИНОС”, г.Лисичанск, Украина	35 (по МТБЭ) 100 (по ВЭК)	Каталитический крекинг	МТБЭ / ВЭК*
ОАО "Славнефть- Ярославнефтеоргсинтез", г. Ярославль	30	Каталитический крекинг	МТБЭ
АО "Петротел-ЛУКОЙЛ" г. Плоешти, Румыния.	Уст-ка МТБЭ – 23 Уст-ка МТАЭ – 20	Каталитический крекинг	МТБЭ МТАЭ
ЗАО "САНОРС", г. Новокуйбышевск	300	Дегидрирование изопентана	МТАЭ
ЗАО "ЭКТОС-Волга", г. Волжский	160	Дегидрирование изобутана	МТБЭ

\* Высокооктановый эфирсодержащий компонент (смесь МТБЭ, МТАЭ и углеводородов С5).

В настоящее время готовится к пуску установка синтеза МТБЭ на ОАО "Куйбышевский НПЗ".