

Виробництво метил-трет-амілового етеру на основі фракції легкого бензину каталітичного крекінгу

Н.М. Манчук¹, О.В. Посадська²

¹Національний авіаційний університет,
Україна, 03680 Київ, пр. Космонавта Комарова, 1;

²ПАТ “Укрнафтохімпроект”,
Україна, 04655 Київ, Кудрявський узвіз, 5-Б

Розглянуто технологію синтезу метил-трет-амілового етеру на основі фракції легкого бензину каталітичного крекінгу, що містить ізоамілени, і метанолу. Наведено результати проектування технології виробництва метил-трет-амілового етеру ПАТ “Укрнафтохімпроект” для ПАТ “Лінік” (Лисичанський НПЗ).

Нафтопереробна промисловість є одним із найбільших платників податків до державного бюджету України. Проте для підтримання та розвитку цієї галузі в попередні роки не існувало Урядової програми, незважаючи на мільярди доларів іноземних інвестицій, що були залучені деякими виробниками. У результаті лише Кременчуцький НПЗ і Шебелинський ГПЗ працювали в 2013–2015 рр.

Як відомо, автомобільні бензини – одні з основних і найскладніших багатокомпонентних моторних палив. Для їх одержання використовують комплекс високотехнічних процесів первинної і вторинної переробки нафти, а також різного роду добавки і присадки, що поліпшують деякі експлуатаційні характеристики бензинів [1]. Виробництво бензинів з октановим числом не менш як 95, що відповідає вимогам екологічних класів 4 і 5, без використання кисневмісних компонентів практично неможливе [2].

Нині найчастіше застосовують такі оксигенати: алкіл-трет-бутилові етери – продукти взаємодії ізобутану зі спиртами: метиловий (МТБЕ), етиловий (ЕТБЕ), а також ізоаміленів з метанолом (МТАЕ). В Західній Європі річне виробництво паливних етерів становить 5568 тис. т, у тому числі: МТБЕ – 2799, ЕТБЕ – 2262, МТАЕ – 507 тис. т.

Дедалі більший інтерес в світі проявляється до МТАЕ як альтернативи МТБЕ [3–5] у зв'язку із заборною застосування останнього на бензиновому ринку США. В Україні МТАЕ не виробляється і не виробляється до цього часу.

Провідна роль у поглибленні переробки нафти відведена каталітичному крекінгу. Потужність цього процесу на Лисичанському НПЗ досягає 2,2 млн т/рік за сировиною, його розвиток супроводжується збільшенням виходу легких алкенових вуглеводнів, що містяться у відхідних газах і легкому бензині. Пряме викорис-

тання алкеновмісних потоків для виготовлення товарного бензину призводить до зниження стабільності останнього [1].

Алкеновмісні потоки доцільно залучати в хімічне перероблення з метою отримання екологічно чистих високооктанових компонентів, до яких належать кисневмісні сполуки, так звані оксигенатні присадки до бензинів. Крім того, алкени, отримані в результаті каталітичного, термічного крекінгу, коксування, піролізу, широко використовують у процесах алкілування і полімеризації для одержання ізомерних вуглеводнів, що слугують високооктановими компонентами бензинів. Оксигенатні присадки – спеціально синтезовані високооктанові кисневмісні сполуки, що кардинально поліпшують екологічні характеристики бензинів. Як оксигенати можна застосовувати спирти – від метилових до бутилових, їх етери, а також інші похідні, по можливості такі, що містять третинний атом карбону.

Вимоги нових національних стандартів ДСТУ 4839-2007, що введені в дію на території України з 1 січня 2011 р., відповідають за показниками якості стандарту Євро-4.

Схема переробки нафти на існуючих установках ПАТ “Лінік” непридатна для переробки усього потенціалу компонентів бензину на автомобільні бензини, які б відповідали ДСТУ 4839-2007 (Бензини автомобільні підвищеної якості. Технічні умови). Для вирішення проблеми з якістю бензинів у схему переробки нафти підприємства планують включити виробництво МТАЕ, що характеризується октановим числом за дослідницьким методом (ОЧ_{ДМ}) – 112 і октановим числом за моторним методом (ОЧ_{ММ}) – 99. На Лисичанському НПЗ є незавантажена установка з гідроочищення дизельного палива ЛЧ-24/2000, блок 200, на території якого заплановано виробництво МТАЕ, з

Таблиця 1. Характеристика бензинової фракції виробництва МТАЕ

| Найменування і показник технічної характеристики, одиниці вимірювання | Сировина 1 (низькосірчиста) | | Сировина 2 (високосірчиста) | | Примітка |
|---|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|--|
| | Початок циклу | Кінець циклу | Початок циклу | Кінець циклу | |
| 1. Легкий бензин каткрекінгу | | | | | Надходить з блоку селективного гідроочищення бензину каткрекінгу |
| 1.1. Розгін за ASTM 86: | | | | | |
| - температура початку кипіння не вище, °С | 18 | 13 | 14 | 14 | |
| - 10% об. переганяється при температурі, не вище, °С | 36 | 36 | 31 | 32 | |
| - 30% об. переганяється при температурі, не вище, °С | 39 | 39 | 34 | 35 | |
| - 50% об. переганяється при температурі, не вище, °С | 43 | 43 | 36 | 36 | |
| - 70% об. переганяється при температурі, не вище, °С | 60 | 60 | 40 | 40 | |
| - 90% об. переганяється при температурі, не вище, °С | 66 | 67 | 49 | 55 | |
| - температура кінця кипіння, не вище, °С | 88 | 92 | 64 | 64 | |
| 1.2. Вміст сірки, не більше, ppm мас. | 35 | 35 | 10 | 10 | |
| 1.3. Густина при 15°С, г/см ³ | 0,662 | 0,663 | 0,643 | 0,644 | |

використанням при цьому наявного обладнання.

Метою реконструкції установки ЛЧ-24/2000 під процес виробництва МТАЕ є:

- вдосконалення технологічної схеми виробництва;
- підвищення якості товарних бензинів;
- поліпшення технічних характеристик пічного обладнання, що дасть змогу зменшити викиди забруднень в атмосферу.

Сировиною блоку МТАЕ слугує гідроочищений легкий бензин, що надходить із блока 100 селективного гідроочищення бензинової фракції каталітичного крекінгу, і метиловий спирт (ДСТУ 3057-95).

Характеристику бензинової фракції каталітичного крекінгу наведено в табл. 1.

Синтез МТАЕ здійснюють на каталізаторі AMBERLYST 15WET сильноокислотному (активні центри – сульфокислоти). Це іонообмінна смола на основі співполімерів стиролу і дивінілбензену.

Проект реконструкції блока 200 установки ЛЧ-24/2000 гідроочищення дизельного палива під процес виробництва МТАЕ розроблений ПАТ “Укрнафтохімпроект”.

Технологічна схема, відповідно до базового проекту компанії “Ахенс”, передбачає можливість експлуатації блока з виробництва МТАЕ за двома варіантами:

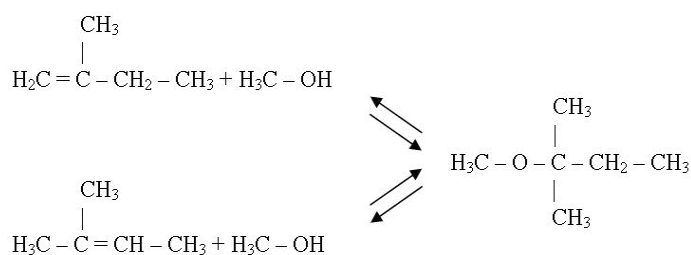
- “Помірна конверсія”, двореакторна схема для забезпечення ступеня конверсії 76 %;
- “Висока конверсія”, триреакторна схема для досягнення ступеня конверсії 92 %.

За першим варіантом можливе виробництво високооктанового компонента бензин + МТАЕ з масовою часткою МТАЕ ~ 15,6 %, за другим варіантом – високооктанового компонента МТАЕ з масовою часткою МТАЕ ~ 39 %.

Реконструкція блока здійснюється в умовах діючого підприємства; продуктивність установки за сировиною – 574 тис. т/рік, сировиною блока МТАЕ є гідро-

очищений легкий бензин (розгін легкого бензину каталітичного крекінгу за ASTM 86) і метанол (марка А, ДСТУ 3057-95); каталізатором слугує AMBERLYST 15WET сильноокислотний.

Синтез МТАЕ ґрунтується на реакції етерифікації реакційноздатних ізоаміленів (2-метил-1-бутену і 2-метил-2-бутену) метанолом на каталізаторі AMBERLYST 15WET:



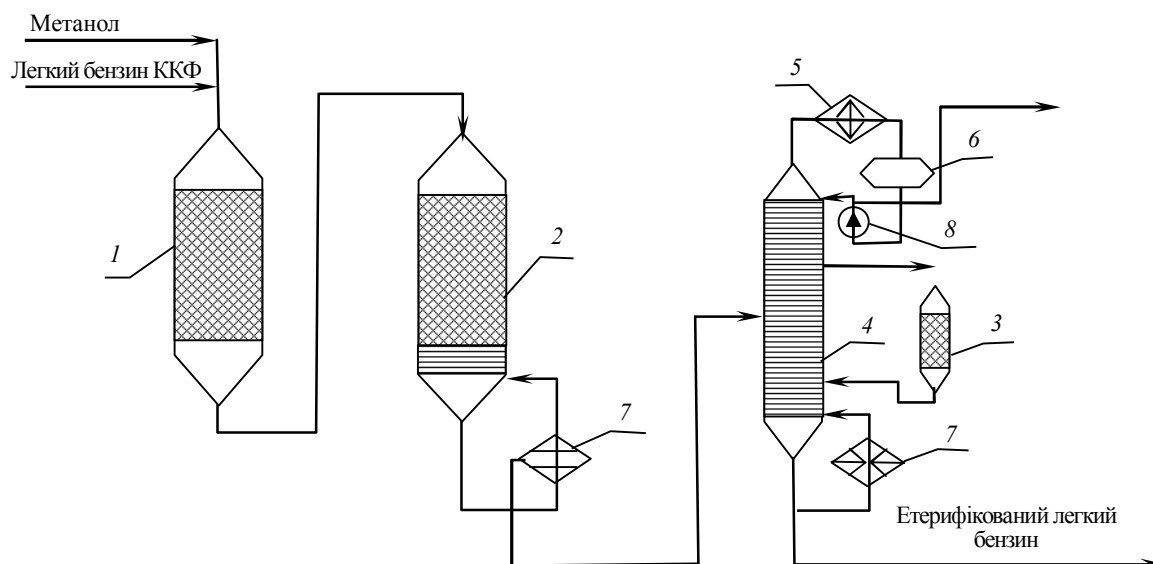
Поряд з цими двома паралельними реакціями етерифікації відбувається ізомеризація 2-метил-1-бутену з одержанням 2-метил-2-бутену за схемою



Реакційноздатні С₆-компоненти перетворюються на С₆-етери:

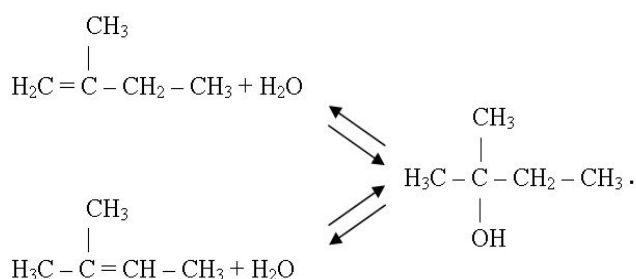
- 2-метил-1-пентен → 1,1-диметилбутилметиловий етер;
- 2-метил-2-пентен → 1,1-диметилбутилметиловий етер;
- 3-метил-цис-2-пентен → 1,1-диметилбутилметиловий етер;
- 2-етил-1-бутен → 2-метокси-2,3-диметилбутан;
- 1-метилциклопентен → 1-метокси-1-метилциклопентан.

Під час синтезу МТАЕ відбуваються три основні реакції:



Принципова технологічна схема етерифікації легкого бензину каталітичного крекінгу: 1–3 – реактори; 4 – ректифікаційна колона; 5 – конденсатор-холодильник; 6 – рефлюксий резервуар; 7 – кип'ятильник; 8 – насос

1. Гідратація ізоаміленів до *трет*-амілового спирту:



Утворення *трет*-амілового спирту залежить від вмісту води в легкому бензині каткрекінгу і метанолу, а також від перебігу побічної реакції дегідратації метанолу. *Трет*-аміловий спирт утворюється в незначних кількостях і не впливає на якість готового продукту.

2. Дегідратація метанолу з утворенням диметилового етеру і води:



Диметильовий етер утворюється в незначних кількостях і не впливає на якість готового продукту.

3. Димеризація ізоаміленів з одержанням діізоаміленів. Вони утворюються в незначних кількостях і не впливають на якість готового продукту.

З 2-пентену й метанолу утворюються побічні продукти: 2-метоксипентан і пентановий спирт; результатом приєднання метанолу до дієнових вуглеводнів є метоксиметилбутени, метоксициклопентени, метоксипентени.

Основні параметри технологічного процесу – температура, тиск, молярне співвідношення ізоаміленів / метанол.

За низької температури посилюється конверсія ізоаміленів і мінімізуються побічні реакції, проте знижується і швидкість реакції етерифікації. Тому темпера-

туру процесу підтримують настільки можливо низькою, щоб за оптимальних швидкостей реакції досягти необхідного ступеня перетворення ізоаміленів. Робоча температура процесу етерифікації становить 50–90 °С.

Тиск не впливає на реакцію етерифікації, проте його підтримують на високому рівні, щоб реакція відбувалась у рідкій фазі. Проведення процесу за зниженого тиску може призвести до появи парових зон усередині реактора, що, в свою чергу, спричинить недостатній контакт сировини з каталізатором. Робочий тиск у реакторах підтримують в межах: у першому – 1,44–1,39, у другому і третьому – 1,21–1,16 МПа.

Конверсія ізоаміленів посилюється зі збільшенням молярного співвідношення метанол/ізоамілені за сталої температури. До того ж збільшення молярного співвідношення метанол/ізоамілені мінімізує побічні реакції, а саме – димеризацію ізоаміленів. Проте занадто висока концентрація метанолу негативно впливає на швидкість реакції утворення МТАЕ. Оптимальне співвідношення метанол/ізоамілені знаходиться в межах 1,6–2,0.

Процес відбувається в реакторах із нерухомим шаром каталізатора, що працюють у режимі висхідного потоку.

Сировина, що подається на етерифікацію, має бути очищена від дієнових вуглеводнів за допомогою селективного гідрування, а також від сірчистих сполук і сірководню для захисту каталізатора від дезактивації. На рисунку наведено принципову технологічну схему етерифікації легкого бензину каталітичного крекінгу (ККФ).

Легкий бензин з установки каталітичного крекінгу в суміші з метанолом надходить у реактори етерифікації 1 і 2, що працюють послідовно. У реакторах підтримується склад реакційної суміші, близький до термодина-

Таблиця 2. Характеристика високооктанових компонентів бензину на основі метил-трет-амілового етеру

| Найменування, показник технічної характеристики, одиниця вимірювання | Варіант 1 | | Варіант 2 | | Примітка |
|--|---------------|--------------|---------------|--------------|--|
| | Початок циклу | Кінець циклу | Початок циклу | Кінець циклу | |
| 1. Високооктановий компонент бензину "бензин+МТАЕ" | | | | | Використовують як компонент при змішуванні товарних бензинів |
| 1.1. Молекулярна маса, кг/кмоль | 81 | 81 | 75 | 75 | |
| 1.2. Густина за робочих умов, кг/м ³ | 660 | 660 | 630 | 630 | |
| 1.3. Кінематична в'язкість за робочих умов, сСт | 0,39 | 0,39 | 0,38 | 0,38 | |
| 1.4. Масова частка МТАЕ, % | 15,61 | 15,56 | 5,31 | 5,34 | |
| 2. Високооктановий компонент бензину "МТАЕ" | | | | | Те саме |
| 2.1. Молекулярна маса, кг/кмоль | – | – | 97 | 97 | |
| 2.2. Густина за робочих умов, кг/м ³ | – | – | 725 | 725 | |
| 2.3. Кінематична в'язкість за робочих умов, сСт | – | – | 0,5 | 0,5 | |
| 2.4. Масова частка МТАЕ, % | – | – | 39,68 | 38,96 | |

мічно рівноважного. Ступінь перетворення реакційно-здатних *i*-C₅ в етери становить 60–70 %, *i*-C₆–30–40 %, *i*-C₇–20 %.

Після реакторів реакційна суміш надходить у ректифікаційну колону 4. Вгорі колони відбирають надлишок метанолу і вуглеводні C₄–C₆, з куба колони – етери і вуглеводні C₇+ вищі.

З метою підвищення ступеня перетворення ізомерних алкенів із ректифікаційної колони 4 з відповідної тарілки відбирають бічний відгін, який надходить у додатковий реактор 3. Реакційна суміш з нього повертається в куб колони.

Ступінь перетворення метанолу досягає 99 %. Ректифікаційна колона 4 забезпечує чітке розділення реакційної суміші. У кубі колони вміст метанолу становить 0,01 %, цей продукт можна подавати на компаундування, тобто приготування товарного бензину. В дистиляті колони міститься 6 % метанолу, але так як кількість дистиляту незначна, то в розрахунку на легкий бензин його вміст не перевищує 0,2 %. Тому верхній продукт також без оброблення надходить на компаундування або відводиться з установки.

У результаті етерифікації легкого бензину його октанове число зростає на 2–3 пункти, в ньому зменшується вміст алкенів, що дає значний економічний ефект.

Характеристику основних продуктів блоку МТАЕ наведено в табл. 2.

Витрати сировини, матеріалів, енергоресурсів на 1 т високооктанової присадки вказано в табл. 3.

Отже, на НПЗ можна отримати весь об'єм кисневмісних сполук для виготовлення перспективних сортів бензину. В разі застосування такого бензину зменшу-

ються викиди в атмосферу парів вуглеводнів при заправці автомобіля, при застосуванні етерифікованого бензину вихлоп двигуна буде чистішим, що позитивно позначиться на екологічній ситуації.

На думку фахівців, переобладнання законсервованих раніше установок (якими є установка ЛЧ-24/2000, блок 200 ПАТ "Лінік") обійдеться значно дешевше, ніж будівництво нових.

Реконструкція блока здійснюється в умовах діючого підприємства під процес виробництва МТАЕ. Його одержують з ізопентанів (2-метилбутену-1 і 2-метилбутену-2), що містяться в бензинах каталітичного крекінгу і піролізу. Концентрація ізопентенів у бензинах каталітичного крекінгу, який відбувається в псевдозрідженому шарі, значно перевищує вміст ізобутенів (сировини для виробництва МТБЕ), що створює передумови для надійного сировинного забезпечення виробництва МТАЕ.

Розроблено проект ПАТ "Украфтохімпроект" із виробництва високооктанового компонента бензину на

Таблиця 3. Показники процесу

| Витрати на 1 т присадки | Значення |
|--|----------|
| 1. Високооктановий компонент МТАЕ: | |
| 1.1. Легкий бензин каткрекінгу, т | 2,356 |
| 1.2. Метиловий спирт, т | 0,0041 |
| 1.3. Каталізатор, кг на кожний реактор | 0,415 |
| 1.4. Водень, т | 0,0022 |
| 1.5. Промивна вода, т | 0,00049 |
| 1.6. Водяна пара, т | 1,2 |
| 1.7. Електроенергія, кВт·год | 35 |

основі МТАЕ потужністю 574 тис. т/рік за сировиною. Діапазон стійкості експлуатації – 60–110 %. Режим роботи – безперервний. Міжремонтний цикл роботи – 3 роки (8760 год/рік).

Вирішено важливе технічне завдання, що має практичне значення: розроблено проект реконструкції установки ЛЧ-24/2000, блока 200 для виробництва високооктанового бензину на основі МТАЕ. На легкий бензин фракції каткрекінгу припадає 90 % алкенів, що містяться в бензинах, вироблених на НПЗ. Перероблення цього бензину на установках етерифікації дасть змогу підвищити вміст у бензині етерів на 60 %, збільшити октанове число і тим самим зменшити вміст ароматичних і алкенових вуглеводнів у сумарному фонді бензину НПЗ.

Експерти стверджують, що до 2030 р. споживання МТБЕ на світовому ринку зменшиться до 64 %, а ЕТБЕ і МТАЕ – становитиме 36 %.

1. Золотарев А.С., Кузнецов С.Е., Левинбук М.И., *Мир нефтепродуктов*, 2013, (8), 8–10.

2. Онойченко С.Н., *Применение оксигенатов при производстве современных автомобильных бензинов*, Москва, Техника, 2003.

3. Стряхилева М.Н., Смирнов В.А., Шляпников А.М., *Мир нефтепродуктов*, 2008, (3), 9–12.

4. Стряхилева М.Н., Крылова Г.П., Чаплин Д.Н. и др., Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1988, (9), 72.

5. Беспалов В.П., *Техническая информация по технологиям производства высокооктановых эфиров ОАО “Ярсинтез”*, Ярославль, 2010.

Надійшла до редакції 26.09.2014 р.

Производство метил-*трет*-амилового эфира на основе фракции легкого бензина каталитического крекинга

Н.М. Манчук¹, О.В. Посадская²

¹Национальный авиационный университет,
Украина, 03680 Киев, пр. Космонавта Комарова, 1;

²ПАО “Укрнефтехимпроект”,
Украина, 04655 Киев, Кудрявский спуск, 5-Б

Рассмотрена технология синтеза метил-*трет*-амилового эфира на основе фракции легкого бензина каталитического крекинга, содержащего изоамилены, и метанола. Приведены результаты проектирования технологии производства метил-*трет*-амилового эфира ПАО “Укрнефтехимпроект” для ПАО “Линик” (Лисичанский НПЗ).

Production of *tert*-amyl methyl ether based on light catalytic cracked gasoline fraction

N.M. Manchuk¹, O.V. Posads'ka²

¹National Aviation University,
Ukraine, 03680 Kyiv, Cosmonaut Komarov Ave., 1;

²PAT “Ukrneftekhimprojekt”,
Ukraine, 04655 Kyiv, Kudryavsky descent, 5-B

The article deals with technology of *tert*-Amyl methyl ether synthesis on the basis of isoamylenes-containing light catalytic cracked gasoline fraction and metanol. The paper covers the outputs of *tert*-Amyl methyl manufacturing technology design that has been accomplished by PAT “Ukrnaftokhimproect” for PAT “Linik” (Lisichansky NPZ).