

# **СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТОПЛИВА**

# **ПЛАН ЛЕКЦИИ**

**1 Теоретические сведения**

**2 Производство алифатических спиртов**

**3 Производство МТБЭ**

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Автомобильные бензины называют «ископаемым топливом»

При сгорании ископаемого топлива выделяется огромное количество загрязнений, представляющих серьезный риск для здоровья людей и других живых существ экосистемы.

Нефть невозобновляемый источник энергии, ее ресурсы ограничены.

## Чем заменить бензин?

Оксигенаты – самый распространенный способ.

*Установлено* - частичная замена ископаемого топлива на кислородсодержащие компоненты позволяет практически исключить локальные перегревы двигателя, в результате чего значительно улучшается экологическая характеристика отработанных газов автомобиля, снижается эмиссия оксидов азота, дающих наибольший парниковый эффект.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ



# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Введение оксигенатов в состав моторных топлив позволяет решить следующие задачи:

- улучшить эксплуатационные свойства нефтяных топлив, в первую очередь повысить их детонационную стойкость;
- сократить расход нефти на производство моторных топлив (на производство 1 т моторного топлива расходуется от 1,5 до 2 т нефти);
- оксигенаты снижают содержание токсичных веществ в отработанных газах, увеличивая полноту сгорания топлив.

Например, введение 2 % кислорода в топливо снижает содержание CO и несгоревших углеводородов в отработанных газах на 7-10 %.

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Показатель	Базовый бензин	Метанол	Этанол	Изо-пропанол	н-Бутанол	Изобутанол	МТБЭ	МТАЭ	ЭТБЭ	ДИПЭ
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	700-780	791,4	789,3	789	810	802	746	770	742	726
ОЧММ	75-85	94	92	95	94	96	102	99	105	100
ОЧИМ	75-95	111	108	117	99,6	108	118	112	118	110
Температура, °С:										
кипения	35-205	64,7	78,4	82,4	117,5	108,1	55,2	86,3	73	68
застывания	-60-:-80	-93,9	-114,1	-89,5	-90,2	-108	-108	-	-97	-86,2
Теплота, кДж/кг:										
испарения	180-306	1183	839,3	672	591,2	578,4	337	326	315	314
сгорания	42 500	22 315	26 945	33 470	35 520	35 520	38 220	39 392	39 262	39 344
Содержание кислорода, % (мас.)	-	49,9	34,7	26,6	21,6	21,6	18,2	15,7	15,7	15,6
ПДК паров, мг/м <sup>3</sup>	100	5	1000	10	10	10	100	-	-	250
ДНП при 38 °С, кПа	45-100	35	17	13	8,4	8,5	61	22	20,7	47
Максимально допустимое содержание в бензине, % (об.)	100	3	10	10	10	10	15	15	15	11

# ПРОИЗВОДСТВО АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

## Метанол $\text{CH}_3\text{OH}$

### Сырье:

метан ( $\text{CH}_4$ )	85% из произведенного синтез газа
жидкие углеводороды	10%
твердое топливо	5%

**Производство метанола состоит из следующих стадий:**

очистка природного газа
конверсия до синтез-газа
рекуперация теплоты
компримирование синтез-газа
синтез метанола
очистка (ректификация) метанол-сырца

# ПРОИЗВОДСТВО АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

## Метанол $\text{CH}_3\text{OH}$

В настоящее время синтез метанола в основном осуществляют двумя способами:

1. синтез метанола на **цинкхромовых катализаторах при давлении 25...30 МПа и температуре 370...420<sup>0</sup>С**. По этой технологии получают до 20 % метанола в мире. Недостаток – большие затраты
2. Синтез метанола на **медьхромалюминиевых катализаторах, давление 3...5 МПа, температура 380<sup>0</sup>С**. Также применяют медьцинкхромовые катализаторы и медьцинкалюминиевые катализаторы.



*Мировое производство метанола* - 36 млн. тонн в год.

*В России* – 3 млн. тонн в год

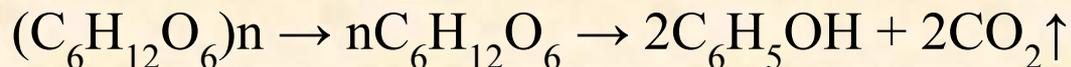
# ПРОИЗВОДСТВО АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

## Этанол C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН

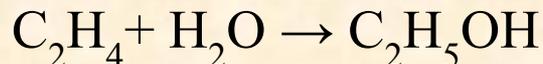
По масштабам производства этанол занимает 2 место в мире - 13 млн. тонн в год. Основные области использования: микробиологическая промышленность, производство каучука, производство СЖТ, пищевая промышленность.

В настоящее время этанол получают тремя способами:

### *1 Ферментативный*



*2 Синтетический способ* - прямая гидратация этилена.



**Катализаторы применяются кислотные (силикагель, насыщенный фосфорной кислотой)**

$t = 400-450 \text{ }^\circ\text{C}$  (работают в паровой фазе)  $p = 7-8 \text{ МПа}$

### *3 Гидролизный*

Гидролизный спирт получают на основе целлюлозы, из отходов ЦБК  $t = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

# ПРОИЗВОДСТВО АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

## Изопропанол $C_3H_7OH$

*Основным методом производства* *i*-пропанола является гидратация пропилена в присутствии кислотных катализаторов.

Процесс проводят при умеренных условиях  $t = 170.. .190$  °С, соотношение вода : пропилен = 0,3 : 1 (моль)

Конверсия (степень превращения)  $\approx 5\%$ , селективность  $\approx 95...98\%$ .

Обычно *в качестве сырья* используют пропилен с установок пиролиза, где содержание пропилена больше 98% или ППФ деструктивных процессов переработки нефти.

Экономически оправдана переработка сырья с содержанием пропилена больше 50%.

# ПРОИЗВОДСТВО АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

## Изопропанол $C_3H_7OH$

### *Основные области применения:*

- *Получение ацетилена (дегидрированием)*
- *Растворитель карбамида (для депарафинизации масел)*
- *Экстрагент в смеси с метанолом при очистке от нефтяных кислот*
- *Добавка к маслам (антикоррозионная, депрессорная)*
- *В медицине (экстрагент, обеззараживатель, обезвоживатель и др.)*
- *В деревообрабатывающей и мебельной промышленности*

# ПРОИЗВОДСТВО АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

## Бутано́лы C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH

Из промышленных методов получения бутанолов первое место занимает оксосинтез:



Содержание изобутанола в смеси может дойти до **20...25%**.

**Катализаторы** – карбонилы Co, **температура** 150<sup>0</sup>C. Процесс отличается по давлению (P<sub>1</sub> = 5...10 МПа, P<sub>2</sub> = 25...30 МПа).

При производстве **вторичного спирта** (2БС) обычно в качестве катализатора используют серную кислоту и получают 2БС гидратацией нормального бутилена.

**1 стадия** – получение алкилсульфата

**2 стадия** – разрушение алкилсульфата водой с получением спирта.

*В основном используют как промышленный растворитель*

# **ПРОИЗВОДСТВО АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ**

## **Недостатки спиртобензиновых смесей**

- Повышенная коррозионная активность по отношению к ряду конструкционных материалов**
- Ухудшение смазывающих и противоизносных свойств**
- Пониженная теплота сгорания**
- Отрицательное воздействие на резины и пластмассы**
- Расслоение спиртобензиновых смесей в присутствии воды**
- Повышенное давление насыщенных паров топлива, вероятность образования паровых пробок в топливной системе**

# ПРОИЗВОДСТВО МТБЭ

**МТБЭ** из всех эфиров получил наибольшее распространение.

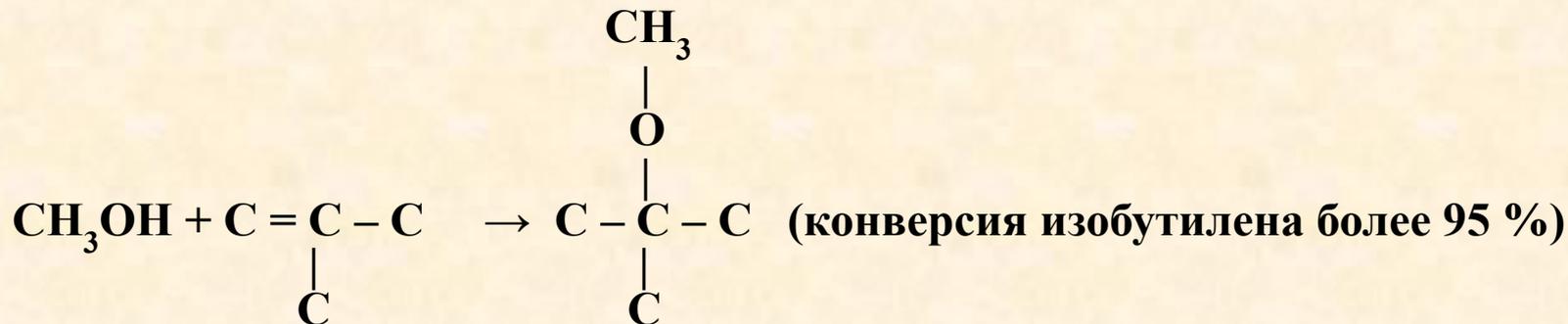
*Получают на основе метанола и изобутилена.*

**МТБЭ имеет следующие преимущества :**

- хорошо перемешивается с бензином,
- не гигроскопичен,
- отсутствуют проблемы с расслоением топлива.

В зависимости от применяемого катализатора различают два варианта производства:

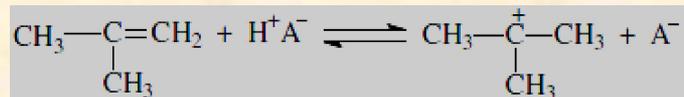
1. гомогенные жидкие катализаторы (в основном серная кислота)
2. твердые катализаторы – в основном используют ионообменные смолы.



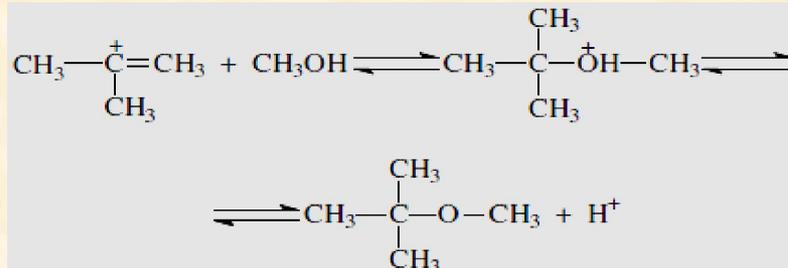
# ПРОИЗВОДСТВО МТБЭ

## Химизм процесса

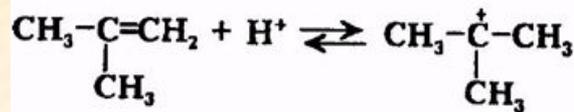
1) Первой стадией О-алкилирования метанола изобутиеном является протонирование последнего гидрид ионом кислотного катализатора.



2) Образовавшийся третичный бутеновый карбониевый ион вступает в реакцию с метанолом (при его избытке):



3) Образовавшийся протон далее реагирует с изобутиеном, как и в стадии 1



Причиной обрыва цепи может стать возврат протона водорода к катализатору  $\text{H}^+ + \text{A}^- \leftrightarrow \text{HA}$ .

# ПРОИЗВОДСТВО МТБЭ

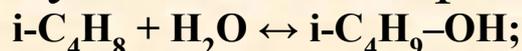
## Химизм процесса

### Побочные реакции

- димеризация изобутена с образованием изооктилена;



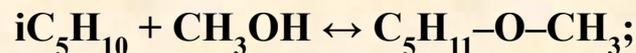
- гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с образованием изобутилового спирта;



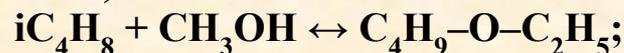
- дегидроконденсация метанола с образованием диметилового эфира;



- если в углеводородном сырье содержится изоамилен, то при его О-алкилировании с метанолом образуется третичный амиловый эфир (ТАЭ);



- если в метаноле содержится этанол, то образуется этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ).



# ПРОИЗВОДСТВО МТБЭ

***Давление.*** При жидкофазном О-алкилировании изменение давления не оказывает существенного влияния на процесс. Обычно при О-алкилировании метанола изобутиленом давление поддерживают 0,7-0,75 МПа.

## ***Температура.***

При повышении температуры:

- снижается вязкость метанола и углеводородов;
- интенсифицируются побочные реакции.

Снижение температуры в определенных пределах оказывает благоприятное влияние на селективность реакций, выход и качество МТБЭ.

На практике оптимальный интервал температур при О-алкилировании метанола изобутиленом составляет 60-70 °С.

# ПРОИЗВОДСТВО МТБЭ

**Качество сырья.** Изобутилен обычно получают из ББФ газов пиролиза или ББФ газов КК. В пиролизном сырье содержание *i*-бутилена доходит до 50 % и выше, в газах КК примерно 15%.

Так как процесс проводят в присутствии кислотных катализаторов, сырье предварительно подвергается очистке от основных соединений. В сырье ограничивается содержание воды.

**Соотношение метанол:олефин** является одним из важнейших параметров *O*-алкилирования. Избыток метанола интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции *O*-алкилирования.

Чрезмерное повышение этого соотношения увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты, поэтому поддерживать его выше 10:1 нерентабельно (если ББФ с КК).

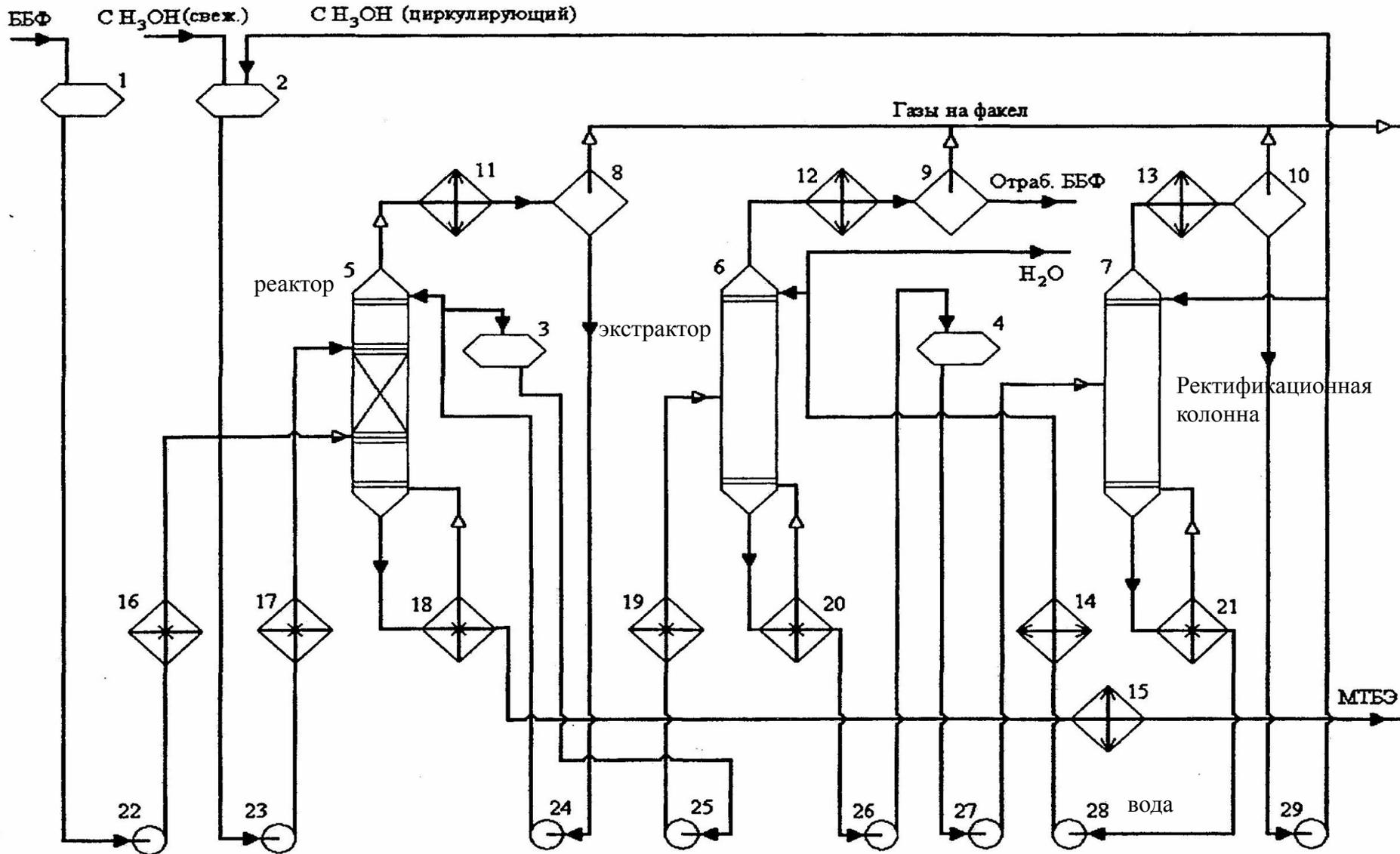
# ПРОИЗВОДСТВО МТБЭ

**Объемная скорость подачи сырья.** Влияние этого параметра на результаты О-алкилирования во многом зависит от конструкции реактора и, поскольку процесс диффузионный, от эффективности его перемешивающего устройства.

Значение объемной скорости подачи сырья составляет порядка  $1,5 \text{ ч}^{-1}$ .

**Катализаторы.** Из предложенных гомогенных (серная, фосфорная, борная кислоты) и гетерогенных (оксиды алюминия, цеолиты, сульфоугли и др.) кислотных катализаторов в промышленных процессах синтеза МТБЭ наибольшее распространение получили сульфированные ионообменные смолы (КУ-2, КУ-23, КИФ-2 и др.).

# УСТАНОВКА О-АЛКИЛИРОВАНИЯ



# УСТАНОВКА О-АЛКИЛИРОВАНИЯ

Аппарат	Температура, оС	Давление, МПа
5 - реактор	60	1,0-1,5
6 – экстрактор для разделения метанола и отработанной ББФ	40	0,9
7 – ректификационная колонна отгонки метанола	Низа- 120 Верха - 70	0,4

# ПОЛУЧЕНИЕ МТБЭ

Степень конверсии по изобутилену – **94%**

Чистота получаемого МТБЭ – **99%**

Катализатор – **ионнообменная смола**

На 1 т МТБЭ расходуется 360 кг метанола и 680 кг  
100% изобутилена

По такой же технологии получают МТАЭ

Показатель	МТБЭ	МТАЭ
Температура кипения, оС	55	87
ИОЧ/МОЧ	118/100	110/99
Теплота сгорания, МДж/кг	35,1	37

# МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МТБЭ

<b>Компоненты</b>	<b>Взято, % масс.</b>	<b>Получено, % масс.</b>
ББФ	<b>95</b>	<b>85</b>
В т.ч. изобутилен	<b>10</b>	<b>0,05</b>
Метанол	<b>5</b>	<b>-</b>
МТБЭ	<b>-</b>	<b>14</b>
Потери	<b>-</b>	<b>1</b>

# **МТБЭ**

**В США** – с 2006 г. применение запрещено (в связи с проблемой загрязнения грунтовых вод)

**В Евросоюзе** – потребление сокращается

В перечне одобренных кислородсодержащих компонентов – **МТАЭ, ЭТБЭ, ТБС**

# ДИИЗОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР (ДИПЭ)



Допущен к производству и применению в России

## *Производят*

- взаимодействием изопропанола с пропиленом
- из пропилена и воды

**ДИПЭ (10%) в бензине** – идеальное распределение эфира в бензине по фракциям, менее агрессивен к резине, повышает детонационную стойкость и моющие свойства, токсичен, высокая себестоимость, образует азеотропную смесь, на воздухе образует взрывчатые перексиды