

0- 792043

На правах рукописи

АЛЕКСАНДРОВА Ирина Владимировна

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ
МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА**

05.17.04. – технология органических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2012

Работа выполнена на кафедре химии и химической технологии филиала «Тобольский индустриальный институт» ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет»

Научный руководитель: Кандидат технических наук,
Гулянец Сурен Татевосович доцент кафедры
химии и химической технологии
ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный
нефтегазовый университет»
филиал ТюмГНГУ в г. Тобольске

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор
Ахмедьянова Раиса Ахтямовна профессор
кафедры технологии синтетического каучука
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000689848

Кандидат технических наук
Кузьмин Вячеслав Зиновьевич
зав. лабораторией НТЦ ОАО
«Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Московский государственный
университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится «15» февраля 2012 г. в 16 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский
национальный исследовательский технологический университет» по адресу:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского национального исследовательского технологического университета

Автореферат разослан «3» января 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Многочисленные технологические процессы получения мономеров для синтетических каучуков в настоящее время осуществляются по технологиям, разработанным более сорока лет назад, которые морально устарели и не отвечают современным требованиям экономичности и рентабельности. Не исключением является и процесс выделения изобутилена из углеводородных фракций C_4 и очистка его от примесей.

Традиционными промышленными способами получения изобутилена являются дегидрирование изобутана и выделение изобутилена из C_4 фракций пиролиза. Извлечение изобутилена осуществляется химической абсорбцией серной кислотой, экстрактивной ректификацией с селективными экстрагентами. В России основным промышленным процессом извлечения изобутилена из C_4 фракций является процесс гидратации изобутилена в *трет*-бутиловый спирт с последующим его разложением на сульфокатионитных ионообменных смолах. В литературе также описан способ извлечения изобутилена из C_4 фракций синтезом и разложением *трет*-бутиловых эфиров на тех же катализаторах.

При наличии крупнотоннажного производства метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) производить чистый изобутилен разложением эфира значительно проще и экономичней, так как реакция синтеза МТБЭ протекает с меньшей энергией активации при практически стехиометрическом соотношении компонентов и более высокой конверсией в отличие от синтеза *трет*-бутилового спирта. В то же время разложение МТБЭ на сульфокатионитных катализаторах сопровождается побочными реакциями образования «вредных» примесей, таких, как диметилловый эфир, димеры изобутилена и других.

В связи с этим разработка экономичного, энергомалозатратного процесса получения изобутилена полимеризационной чистоты, не содержащего «вредных» примесей, разложением МТБЭ является проблемой весьма актуальной.

В настоящее время в России имеется большое количество производств по выпуску высокооктановых компонентов автомобильных топлив – *трет*-алкиловых эфиров, в частности метил-*трет*-бутилового, этил-*трет*-бутилового (ЭТБЭ), метил-*трет*-амилового (МТАЭ) и др.

Наличие многотоннажных производств МТБЭ, появление большого количества сведений о развитии исследований по разложению эфиров позволяют считать, что процессы выделения изобутилена и изоамиленов из фракций C_4 - C_5 нефтехимических производств данным методом имеют значительные перспективы для быстрого промышленного осуществления.

Цель работы. Совершенствование технологии получения изобутилена каталитическим разложением МТБЭ, направленное на повышение выхода и качества целевого продукта, снижение энергетических и капитальных затрат, а также выбор оптимальных катализаторов и условий процесса.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи.

1. Проведение сравнительного исследования параметров реакций разложения метил-*трет*-бутилового эфира на различных типах катализаторов.

2. Установление зависимости скорости протекания побочных реакций от типа катализатора и условий процесса.

3. Исследование влияния разбавления сырья водяным паром на показатели процесса.

4. Установление оптимальных технологических параметров проведения процесса разложения МТБЭ.

5. Разработка принципиальной технологической схемы процесса получения изобутилена разложением МТБЭ.

Научная новизна. Впервые исследован процесс получения изобутилена разложением МТБЭ на гетерогенном промышленном кальцийборофосфатном катализаторе КБФ-76У.

Впервые исследован процесс получения изобутилена разложением МТБЭ на синтетическом цеолите NaX.

Показано, что при разбавлении сырья водяным паром достигается конверсия МТБЭ за проход до 96-99% при селективности 98-99%. Показано, что разложение МТБЭ на сульфокатионитных катализаторах сопровождается повышенным образованием диметилового эфира.

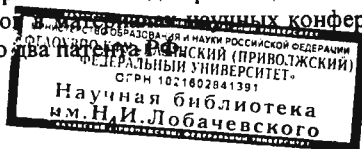
Впервые показано, что при разложении МТБЭ на сульфокатионитах протекает реакция изомеризации изобутилена в *цис*-бутен-2.

Исследована зависимость скорости побочных реакций от типа катализатора и параметров процесса

Практическая значимость. Разработана эффективная технологическая схема получения изобутилена, включающая: реакционный узел каталитического разложения метил-*трет*-бутилового эфира; узел разделения продуктов разложения; узел очистки изобутилена-сырца от примесей. Предлагаемая технология позволяет снизить себестоимость изобутилена на 20,8 % по сравнению с традиционным способом выделения изобутилена синтезом и разложением ТБС. Подготовлены исходные данные для проектирования промышленной технологической установки производительностью по изобутилену 100 тыс. тонн в год.

Апробация работы. Ход работы и её промежуточные результаты докладывались и обсуждались на заседаниях кафедры химии и химической технологии Тобольского индустриального института, на следующих конференциях: VI Международн. научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых «Научный потенциал студенчества в XXI веке» (Ставрополь, 2010); XXVIII Всерос. научно-технической конференции «Инновации. Интеллект. Культура» (Тобольск-Тюмень, 2009); XXXXI и XXXXII Региональных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Менделеевские чтения» (Тобольск, 2010, 2011); «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень 2009); XLIX Международн. научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс: Химия» (Новосибирск, 2011).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы две статьи в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК для размещения материалов диссертаций, девять тезисов докладов, опубликованных на научных конференциях и сборниках научных трудов, получено два патента РФ.



Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы из 124 наименований. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, включающего 28 таблиц и 47 рисунков.

Объекты и методы исследований. Используемые реагенты: метил-*трет*-бутиловый эфир, сульфокатионитные катализаторы КУ-2ФПП, КИФ-Т, Пьюролайт СТ-175, Пьюролайт СТ-275, катализатор КБФ-76У, цеолиты синтетические NaX («Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»), NaX-BC («Салаватнефтеоргсинтез»), NaX-БКО («Реал-Сорб»), изобутиленовая фракция.

В работе использованы современные физико-химические методы анализа: газовой хроматографии с использованием хроматографов с компьютерным обеспечением «Хроматек-Кристалл 5000.2», «Кристаллюкс», «Цвет 500М», «ЛХМ-80», оборудованных различными типами детекторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертации и сформулирована научная проблема, на решение которой направлено исследование, его цели и задачи; показана научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность работы.

В первой главе приведен аналитический обзор литературного и патентного материала, посвященного вопросам промышленного производства изобутилена, выделению изобутилена из изобутилен-содержащих фракций различными методами.

Существенным аргументом в пользу извлечения изобутилена разложением МТБЭ служит то, что производства МТБЭ действуют на многих нефтехимических заводах. В зависимости от конъюнктуры рынка - цены и спроса на МТБЭ - он может быть направлен на стадию разложения или использоваться как высокооктановая добавка при производстве моторных топлив.

Рассмотрены механизмы протекающих гетерогенно-каталитических реакций при синтезе и разложении *трет*-алкиловых эфиров.

Показаны основные факторы, влияющие на активность катализаторов и их селективность. Основываясь на литературных данных, предложено кинетическое уравнение для реакции разложения МТБЭ на гетерогенных катализаторах:

$$n = 0,1[\text{МТБЭ}]^{0,3} \exp(-15500/RT),$$

где n – число прореагировавших молей МТБЭ, приходящихся на 1г. катализатора; $[\text{МТБЭ}]$ – концентрация МТБЭ мол. %; T – температура, К.

Это уравнение справедливо при следующих значениях параметров процесса:

температура, °С	160-220
давление, МПа	0,1-0,7.

Реакция распада МТБЭ на метанол и изобутилен идет по первому по-

ряду. Показано, что реакция разложения МТБЭ на сульфокатионитных катализаторах сопровождается вторичными реакциями, такими как олигомеризация изобутилена (в основном образование димеров), дегидратация метанола в диметиловый эфир, гидратация изобутилена в *трет*-бутиловый спирт. Эти реакции, по данным научной литературы, протекают в основном на бренstedовских центрах кислотности.

Рассмотрены также физико-химические свойства и области применения гетерогенных катализаторов, в том числе фосфатных и цеолитных.

Во второй главе приведены физико-химические характеристики веществ, представлены методы анализа и исследований, описаны лабораторные установки и порядок проведения экспериментов.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса разложения МТБЭ и результаты экспериментов по разделению и переработке продуктов разложения МТБЭ.

Процесс извлечения изобутилена из изобутилен-содержащих фракций основан на реакции синтеза МТБЭ взаимодействием изобутилена с метанолом в присутствии гетерогенных катализаторов и разложении его с получением изобутилена и метанола.

В основе процесса лежит реакция:



В результате предварительных экспериментов по изучению влияния температуры на процесс разложения МТБЭ на сульфокатионитных катализаторах КУ-2ФПП, Пьюролайт СТ-175, Пьюролайт СТ-275, КИФ-Т было установлено, что оптимальной температурой для катионитных катализаторов является 60–70 °С. Снижение температуры реакции ниже данного значения характеризуется низкими конверсиями исходного реагента, а увеличение способствует усилению побочных реакций, снижая тем самым селективность процесса. Подобным образом влияет и объемная скорость сырья, но в обратной зависимости.

Данные экспериментов по разложению МТБЭ на катализаторе Пьюролайт СТ-175, показавшем лучшие результаты среди сульфокатионитных катализаторов по активности и селективности, представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Получение изобутилена разложением МТБЭ на катализаторе Пьюролайт СТ-175

№	Т, °С	Объемная скорость по сырью, ч ⁻¹	Выход изобутилена на пропуш. МТБЭ, % мас.	Выход изобутилена на разлож. МТБЭ, % мас.	Конверсия МТБЭ, % мас.
1	60	2,0	52,9	99,8	53,0
2	70	2,0	54,9	80,3	68,4
3	80	2,0	57,5	75,6	76,1
4	90	2,0	59,5	71,0	83,8
5	100	2,0	60,8	66,4	91,6

Таблица 2. Состав газовой фазы продуктов разложения МТБЭ на катализаторе Пьюролайт СТ-175

Состав, % мас.	1 опыт	2 опыт	3 опыт	4 опыт	5 опыт
i-C ₄ H ₈	86,41	85,15	78,17	69,52	61,02
МТБЭ	11,51	9,80	9,30	8,85	8,40
СН ₃ ОН	1,60	2,69	2,10	1,50	1,00
ДМЭ	0,088	0,61	2,33	4,61	7,28
H ₂ O	0,36	0,25	0,18	0,12	0,10
ТБС	0,02	-	-	-	-
Димеры i-C ₄ H ₈	0,01	0,03	0,16	0,33	0,50
цис-бутен-2	-	1,47	7,75	14,92	21,3
Тримеры i-C ₄ H ₈	-	-	0,01	0,15	0,4

Данные по составу жидких продуктов разложения МТБЭ для каждого опыта и для каждого испытуемого катализатора учитывались при расчёте каталитических показателей.

Образовавшиеся водорастворимые продукты реакции – метанол и примеси диметилового эфира (ДМЭ) при охлаждении и конденсации концентрируются в водном слое, а изобутилен в газовой фазе и частично в органическом слое, что упрощает технологическую схему разделения продуктов реакции и выделения чистого изобутилена.

Разложение МТБЭ на катализаторе КБФ-76У и на цеолитах исследовалось в присутствии водяного пара. Массовое соотношение [МТБЭ] : [вод/пар] составляло (1,0-2,0) : 1. Установлено, что проведение процесса в присутствии водяного пара снижает образование побочных продуктов: ДМЭ, димеров изобутилена, цис-бутена-2, кокса, за счёт чего увеличивается селективность процесса. Кроме того, водяной пар удаляет с поверхности катализатора образующиеся смолы, чем способствует увеличению конверсии МТБЭ и межрегенерационного пробега.

Таблица 3. Получение изобутилена разложением МТБЭ на цеолите NaX

№	T, °C	Объемная скорость по сырью, ч ⁻¹	Массовое соотношение [МТБЭ] : [вод. пар]	Конверсия МТБЭ, % мас.	Селективность, % мас.
1	180	0,5	1 : 1	81,0	99,7
2	200	1,0	2 : 1	95,9	99,3
3	200	1,5	-	97,5	92,1
4	200	1,5	2 : 1	96,0	99,6
5	200	2,2	2,5 : 1	90,7	99,6
6	230	2,0	-	99,5	98,7
7	230	2,0	2 : 1	99,9	99,5
8	250	2,0	2 : 1	99,4	99,5

Также изучалось влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на конверсию и селективность процесса. Установлено, что максимальная кон-

версия 96,0-99,9 % достигается при 200-250 °С, при этом селективность по изобутилену при этих температурах остаётся высокой – на уровне 99,3-99,6 %.

Результаты экспериментов по разложению МТБЭ на цеолите NaX представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 4. Состав газовой фазы продуктов разложения МТБЭ на цеолите NaX

Состав, % мас.	1 опыт	2 опыт	3 опыт	4 опыт	5 опыт	6 опыт	7 опыт	8 опыт
i-C ₄ H ₈	89,92	93,90	90,08	91,52	89,34	96,29	95,86	97,36
МТБЭ	7,88	3,35	0,69	4,18	7,86	0,47	0,86	0,55
CH ₃ ОН	1,60	1,72	7,73	3,44	2,13	1,46	2,32	1,02
ДМЭ	0,001	0,01	0,11	0,01	0,01	0,66	0,06	0,12
H ₂ O	0,24	0,21	0,19	0,26	0,29	0,25	0,28	0,24
ТБС	0,02	-	-	0,01	0,06	-	0,1	-
Димеры i-C ₄ H ₈	0,33	0,78	0,21	0,58	0,31	0,16	0,39	0,22
цис-бутен-2	-	-	0,96	-	-	0,91	0,22	0,40
Тримеры i-C ₄ H ₈	0,01	0,02	0,02	-	-	0,01	-	0,01

Результаты экспериментов по разложению МТБЭ на катализаторе КБФ-76У, представлены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5. Получение изобутилена разложением МТБЭ на катализаторе КБФ-76У (Выбор оптимальных параметров процесса)

	T, °C	Объемная скорость по сырью, ч ⁻¹	Массовое соотношение [МТБЭ] : [вод. пар]	Конверсия МТБЭ, % мас.	Селективность, % мас.
1	180	1,5	1 : 1	75,9	99,9
2	180	1,5	2 : 1	79,9	99,96
3	200	2,0	2,5 : 1	90,2	99,1
4	200	1,5	2 : 1	88,4	99,95
5	220	2,0	2 : 1	91,1	99,92
6	250	2,0	2 : 1	94,4	99,2
7	270	1,5	1,5 : 1	93,7	99,6

Изучалось влияние типа катализатора при оптимальных условиях проведения процесса разложения МТБЭ на выход примесей (ДМЭ и цис-бутена-2). Полученные результаты по сульфокатионитным катализаторам приведены в таблицах 7 и 8.

Таблица 6. Состав газовой фазы продуктов разложения МТБЭ на катализаторе КБФ-76У

Состав, % мас.	1 опыт	2 опыт	3 опыт	4 опыт	5 опыт	6 опыт	7 опыт
i-C ₄ H ₈	87,17	84,31	88,20	82,615	87,47	89,96	88,55
МТБЭ	10,41	13,43	9,57	14,66	10,38	6,05	6,27
СН ₃ ОН	1,94	1,78	1,85	2,0	1,76	2,77	3,56
ДМЭ	0,023	0,019	0,02	0,025	0,058	0,021	0,0782
H ₂ O	0,39	0,44	0,30	0,67	0,3	0,38	0,43
ТБС	0,01	-	0,1	-	0,01	-	-
Димеры i-C ₄ H ₈	0,06	0,02	0,05	0,03	0,02	0,31	0,53
цис-бутен-2	-	-	-	-	-	0,25	0,27
СО	-	-	-	-	-	0,03	0,13
СО ₂	-	-	-	-	-	0,12	0,19

Таблица 7. Образование ДМЭ в зависимости от статической обменной емкости катионитного катализатора (силы кислоты) и конверсии МТБЭ

№	Катализатор	СОЕ, мг-экв/г	K _{МТБЭ} , % мас.	Выход ДМЭ, % мас.
1	КУ-2ФПП	2,5	78,2	1,5
2	КИФ-Т	3,5	62,0	0,23
3	Пьюролайт СТ-175	4,9	66,7	6,83
4	Пьюролайт СТ-275	5,2	83,8	7,28

Опыты 1-4 проводились при T= 90-100 °С.

На катализаторе КБФ-76У при температуре реакции 200°С и конверсии МТБЭ - 90,2 % выход ДМЭ составил 0,023 % мас. На цеолите NaX при температуре реакции 200 °С и конверсии МТБЭ - 96,0 % выход ДМЭ составил 0,01 % мас.

Таблица 8. Изамеризующая способность сульфокатионитных катализаторов в зависимости от их кислотности (СОЕ) и активности

№	Катализатор	СОЕ, мг-экв./г	Каталитическая активность, %	Изамеризующая активность, %
1	КУ-2ФПП	2,5	55,0	4,0
2	КИФ-Т	3,5	70,0	4,6
3	Пьюролайт СТ-175	4,2	-	19,3
4	Пьюролайт СТ-275	5,2	-	21,5

На цеолите NaX-БС и катализаторе КБФ-76У при оптимальной температуре разложения МТБЭ для этих катализаторов - 180-200°С изамеризация изобутилена в цис-бутен-2 не наблюдалась.

С целью разработки технологической схемы процесса выделения изобутилена в лабораторных условиях был осуществлен полностью процесс разделения продуктов разложения МТБЭ. Выделялся метанол, содержащийся в жидкой

и газовой фазе. Для этого изобутилен-сырец отмывали водой при нормальных условиях. Определено оптимальное массовое соотношение вода : изобутилен-сырец для полной отмывки от метанола.

Эксперименты по очистке изобутилена от примесей диметилового эфира до содержания менее 0,0001 % мас. проводились на модельной смеси изобутилена с диметиловым эфиром в жидкой фазе. В качестве модельной смеси была взята рецикловая фракция изобутилена производства «Изобутилен» ООО «Тобольск-Нефтехим» с содержанием диметилового эфира 530 ppm. Минимальное массовое соотношение изобутиленовой фракции и воды составило 0,3 : 1.

Графическая зависимость глубины отмывки изобутилена от метанола от количества ступеней отмывки представлена на рис. 1, от ДМЭ на рис. 2.

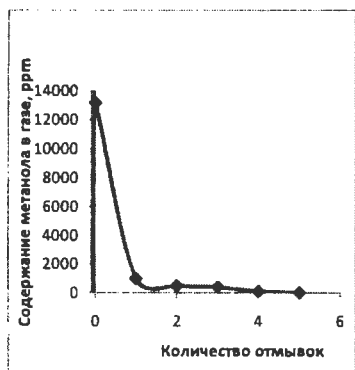


Рис. 1. Отмывка изобутилена от метанола при температуре 25 °С и атмосферном давлении

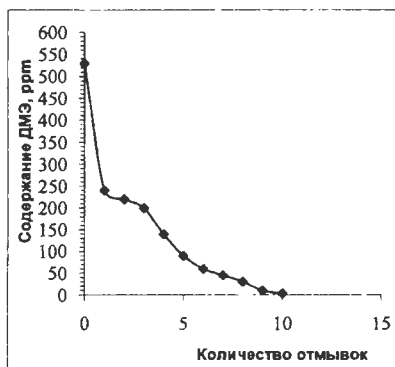


Рис. 2. Отмывка изобутилена от ДМЭ под давлением (1,0-1,5 МПа) и температуре 25 °С

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов исследования процесса получения изобутилена каталитическим разложением МТБЭ на различных типах катализаторов.

Анализ результатов исследования производительности катионитных катализаторов показал, что производительность увеличивается с ростом статической обменной ёмкости (СОЕ) и температуры процесса. Но температура для катионитов не должна превышать 100 °С из-за низкой их термостойкости. Более эффективные по этому показателю катализаторы - Пьюролайт СТ-175 и Пьюролайт СТ-275. Однако, на катализаторе Пьюролайт СТ-275 в отличие от Пьюролайт СТ-175 при температурах 50-70 °С наблюдается больший выход изомера изобутилена - *цис*-бутена-2, что, вероятно, объясняется его большей статической обменной ёмкостью и активностью.

По результатам первого этапа исследования выбраны оптимальные параметры процесса для катионитных катализаторов: температура 60-70 °С и объёмная скорость подачи МТБЭ 1,5-2,0 час⁻¹. Оптимальный катализатор из сульфокатионитных - Пьюролайт СТ-175, проявивший лучшие каталитические по-

казатели. Ввиду того, что на сульфокатионитных катализаторах образуется значительное количество ДМЭ и других побочных продуктов, их применение при промышленном производстве является проблематичным и неэффективным.

Для достижения более высоких показателей по активности и селективности был проведён ряд опытов на других катализаторах, в частности, на цеолитных и фосфатных.

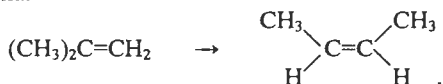
В результате проведённых исследований установлена высокая эффективность гетерогенного кальцийборофосфатного промышленного катализатора КБФ-76У, а также синтетических цеолитов NaX. Более выгодным по стоимости и более эффективным по каталитическим показателям явился синтетический цеолит NaX производства «Салаватнефтеоргсинтез». При температуре 200-220°C и объёмной скорости 1,5-2,0 ч⁻¹ в присутствии водяного пара конверсия МТБЭ достигает 96% при селективности по изобутилену не менее 99%. Содержание ДМЭ в продуктах разложения составляет менее 0,001% мас.

После выделения и очистки полученный изобутилен имел состав, % мас.: изобутилен-99,995; метил-*трет*-бутиловый эфир - 0,0010; димеры изобутилена - 0,0010; метанол - 0,001; *трет*-бутиловый спирт - 0,0010; вода - 0,0010; диметиловый эфир - 0,0001. Данный состав полностью отвечает требованиям технических условий на товарный изобутилен.

В результате проведенных исследований установлено, что разложение МТБЭ на сульфокатионитных катализаторах сопровождается повышенным образованием ДМЭ - продукта межмолекулярной дегидратации метилового спирта (от 0,2 до 2,0% и выше). Причем установлено, что выход ДМЭ пропорционален статической обменной емкости катионита и температуре процесса (табл. 7).

Как видно из таблицы 7, с увеличением СОЕ катионитного катализатора выход ДМЭ резко увеличивается, а именно: увеличение статической обменной емкости катионита в 2,8 раза соответствует увеличению образования ДМЭ в 4,8 раза при одинаковых условиях процесса. На гетерогенных катализаторах, таких как синтетический цеолит NaX и кальцийборофосфатный КБФ-76У, при температуре 200-220 °С достигнута практически полная конверсия МТБЭ, а образование ДМЭ на них - минимальное и составляет от 0,02 до 0,001% мас.

При проведении экспериментов и изучении состава полученных продуктов установлена еще одна особенность процесса разложения МТБЭ на сульфокатионитных катализаторах. Показано, что в продуктах разложения присутствует непредельный C₄ углеводород *цис*-бутен-2. Причем его количество в продуктах реакции резко увеличивается при повышении температуры процесса и при переходе от менее активного катионита к более активному (табл. 8). Образование *цис*-бутена-2 является, вероятно, результатом изомеризации изобутилена, что ведет к потерям целевого продукта и трудностям выделения концентрированного изобутилена.



Изомеризирующая активность определялась по отношению образованного *цис*-бутена-2 к полученному изобутилену, в процентном выражении. Полученные данные позволяют судить о значительной активности катионитных катализаторов по изомеризации изобутилена в *цис*-бутен-2. Причем эта зависимость хорошо коррелирует с увеличением активности катионита и его статической обменной емкости. Так, при увеличении СОЕ в 2 раза изомеризирующая активность катионита возрастает в 5,3 раза. Данное предположение подтверждается тем фактом, что при разложении МТБЭ на гетерогенных катализаторах, не содержащих протонных кислот, изомеризация изобутилена в *цис*-бутен-2 не наблюдается.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований установлено, что разложение МТБЭ на катионитных катализаторах сопровождается повышенным образованием диметилового эфира, а также изомеризацией изобутилена в *цис*-бутен-2. Образование диметилового эфира и степень изомеризации изобутилена в *цис*-бутен-2 пропорциональны статической обменной емкости сульфокатионитного катализатора.

Данные особенности катионитных катализаторов делают их непригодными для получения изобутилена полимеризационной чистоты разложением МТБЭ.

Разложение МТБЭ на кальцийборофосфатном катализаторе КБФ-76У и на цеолитах проводилось в присутствии водяного пара для снижения коксо- и смолообразования и увеличения пробега катализаторов. Массовое соотношение [МТБЭ] : [вод/пар] составляло 0,5-2,5 : 1. Лучшие результаты достигнуты на цеолите NaX производства ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

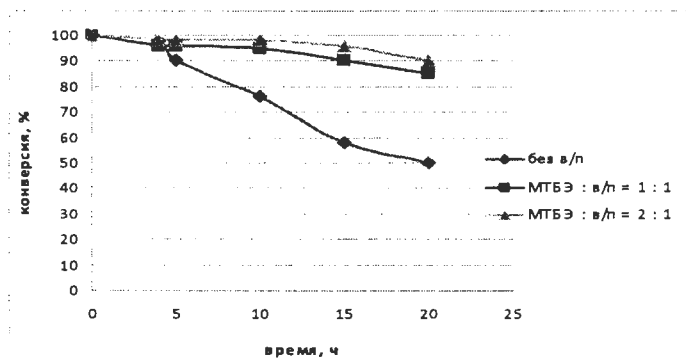


Рис. 3. Зависимость конверсии МТБЭ от времени работы цеолита NaX при различном разбавлении сырья водяным паром ($V_{\text{МТБЭ}} = 1,0 \text{ ч}^{-1}$, $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$).

Цеолит был испытан на снижение активности при разбавлении сырья водяным паром (рис. 3). Без разбавления сырья водяным паром в течение первых четырех часов работы наблюдается максимальная конверсия МТБЭ, однако уже

после пяти часов работы катализатора конверсия МТБЭ снижается и после 20 часов работы составила около 50%. При разбавлении сырья водяным паром после двадцати часов работы катализатора конверсия МТБЭ составила примерно 85-90 %.

Наибольший выход изобутилена (рис.4) наблюдается, когда массовое соотношение МТБЭ и водяного пара соответствует 2 : 1.

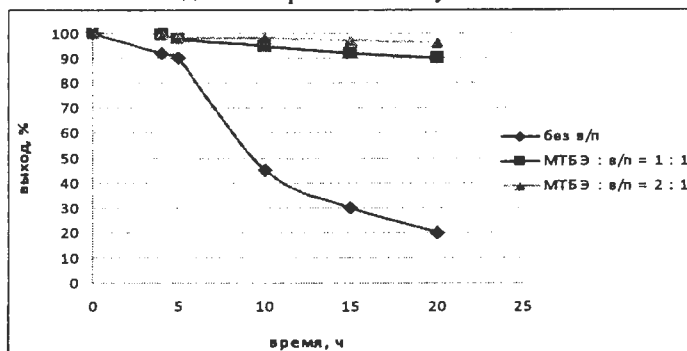


Рис. 4. Зависимость выхода изобутилена от времени работы цеолита NaX с различным соотношением МТБЭ : водяной пар.
 $(V_{\text{МТБЭ}} = 1,0 \text{ ч}^{-1}, T = 200 \text{ }^\circ\text{C}, P = 0,1 \text{ МПа})$

Таким образом, разбавление сырья водяным паром повышает стабильность катализатора, способствует повышению выхода изобутилена за счет снижения коксо- и смолообразования на катализаторах, увеличивая их пробег до регенерации, а также препятствует реакции межмолекулярной дегидратации метанола.

На рис. 5 представлена принципиальная технологическая схема получения изобутилена разложением МТБЭ на цеолите NaX.

Разложение МТБЭ является эндотермическим процессом. Тепловой эффект реакции составляет $-\Delta H = 48-56 \text{ кДж/моль}$. Температура процесса поддерживается перегретым водяным паром с температурой 400-450 $^\circ\text{C}$.

Для разложения МТБЭ используется вертикальный цилиндрический полочный реактор, заполненный цеолитом NaX. МТБЭ смешивается с водяным паром и подаётся в реактор Р-1. Температура в реакторе поддерживается на уровне 180-200 $^\circ\text{C}$ за счет подачи водяного пара (10-13 атм.) с температурой 400-450 $^\circ\text{C}$. После реактора продукты разложения охлаждаются, конденсируются и разделяются в сепараторе С-1. Газовая фаза из С-1, содержащая в основном изобутилен с примесями воды, МТБЭ, метанола, ТБС, димеров изобутилена, поступает на ректификацию в колонну К-2. В колонну К-1 поступает также жидкая фракция из С-1, содержащая воду с растворенными метанолом, МТБЭ, ДМЭ, ТБС, изобутиленом. С верха колонны К-1 отгоняется изобутилен и подается в колонну отмывки К-2. С верха колонны К-2 отмывкой изобутилен поступает на ректификацию в колонну К-4 и далее на осушку. С куба колонн

К-1 и К-2 водные потоки подаются на отгонку в колонну К-3. С верха колонны К-3 отогнанные водорастворимые компоненты метанол, МТБЭ, ДМЭ, ТБС возвращаются на узел синтеза МТБЭ. Вода с куба колонны К-3 возвращается на отмывку в К-2, а недостаток восполняется подачей свежей воды.

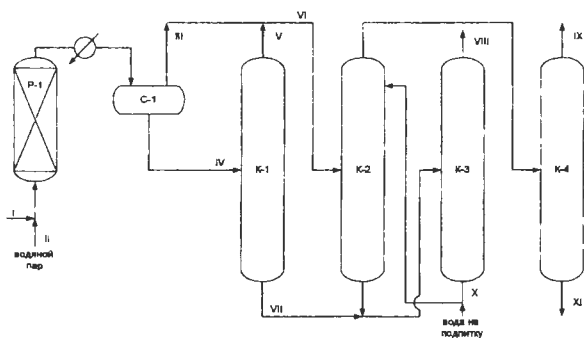


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема разложения МТБЭ на цеолите NaX: P-1 – реактор разложения МТБЭ, C-1 – сепаратор, K-1, K-3, K-4 – ректификационные колонны, K-2 – отмывочная колонна:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| I - сырьё (МТБЭ); | II - водяной пар; |
| III - газовая фаза продуктов разложения; | V - углеводороды C ₄ ; |
| IV - жидкая фаза продуктов разложения; | VI - изобутилен на отмывку; |
| VII - вода с растворёнными МТБЭ, ДМЭ, ТБС, MeOH); | |
| VIII - МТБЭ, ДМЭ, ТБС, MeOH на синтез МТБЭ; | |
| IX - изобутилен на азеотропную осушку; | X - вода на очистку; |
| XI - изобутилен и димеры C ₄ . | |

С куба колонны K-4 небольшой поток, содержащий изобутилен, димеры и тяжелые углеводороды, выводится на узел синтеза МТБЭ.

Исходя из полученных экспериментальных данных, принято, что конверсия МТБЭ составляет 96-99 %, что исключает из схемы выделение и возврат непревращённого МТБЭ. Продуктами реакции являются два потока – газовый с содержанием в основном изобутилена с унесёнными метанолом, МТБЭ, водой и жидкий, содержащий в основном воду с растворёнными МТБЭ, ДМЭ, метанолом. Достигнутые оптимальные условия процесса:

давление атмосферное, температура 180-220 °С,

объемная скорость по сырью 1-2 ч⁻¹,

объемная скорость по водяному пару 0,25-1 ч⁻¹,

массовое соотношение [МТБЭ] : [водяной пар] = 2 : 1.

Показатели процесса: конверсия МТБЭ за проход 96-99 %, селективность по изобутилену 98,7-99,5 %.

Представлены для сравнения расчеты себестоимости производства изобутилена известным промышленным способом дегидрирования изобутана и вы-

деления из изобутан-изобутиленовой фракции синтезом и разложением *трет*-бутилового спирта и предлагаемым методом получения изобутилена разложением метил-*трет*-бутилового эфира.

Приведён расчёт себестоимости получаемого изобутилена мощностью 100 тыс. тонн в год.

По полученным показателям процесса был рассчитан материальный баланс и расходные нормы сырья на получение 1 т изобутилена.

Предлагаемая технология по способу получения изобутилена разложением МТБЭ согласно экономическим расчетам позволяет снизить себестоимость изобутилена на 20,8 %.

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование процесса разложения метил-*трет*-бутилового эфира на сульфокатионитных катализаторах, цеолитах, фосфатном катализаторе. Исследовано влияние температуры реакции, объемной скорости подачи сырья, разбавления сырья водяным паром. Установлена высокая эффективность гетерогенных катализаторов КБФ-76У и синтетического цеолита NaX в процессе разложения МТБЭ. Оптимальным является синтетический цеолит NaX.

2. Установлено, что разложение МТБЭ на сульфокатионитных катализаторах сопровождается повышенным образованием диметилового эфира, а также изомеризацией изобутилена в *цис*-бутен-2. Образование диметилового эфира и степень изомеризации изобутилена в *цис*-бутен-2 пропорциональны увеличению температуры и статической обменной емкости катионитного катализатора.

3. Установлено положительное влияние водяного пара на каталитические свойства цеолита NaX и катализатора КБФ-76У. Разбавление сырья водяным паром приводит к повышению стабильности работы катализаторов и увеличивает выход изобутилена.

4. На основании комплекса исследований определены оптимальные технологические параметры проведения процесса разложения МТБЭ: $T = 200\text{--}230^\circ\text{C}$, объемная скорость – $1,5\text{--}2,0 \text{ час}^{-1}$, массовое соотношение [МТБЭ] : [водяной пар] = $2,0 : 1,0$, которые позволяют достигнуть конверсии МТБЭ 96-99% при селективности по изобутилену не менее 99%.

5. Разработана принципиальная технологическая схема процесса выделения изобутилена из продуктов разложения МТБЭ, включающая: реакционный узел каталитического разложения МТБЭ; узел разделения продуктов разложения; узел очистки изобутилена-сырца от МТБЭ, метанола и примесей диметилового эфира. Реализация данной технологии предполагает снижение затрат на 20,8% по сравнению с существующей промышленной технологией промышленной технологией выделения изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции. Данная технология может быть использована для выделения изобутилена из различных C_4 – фракций, содержащих изобутилен.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации материалов исследования

1. Гулянец, С.Т. Получение изобутилена каталитическим разложением метил-*трет*-бутилового эфира [Текст] / С.Т. Гулянец, И.В. Александрова // Нефтепереработка и нефтехимия. 2008. - № 7. - С. 33-37.
2. Александрова, И.В. Каталитическое газозное разложение метил-*трет*-бутилового эфира [Текст] / И.В. Александрова // Известия ВУЗов. Нефть и Газ. 2011. - № 6. - С. 13-18.

Статьи в сборниках научных трудов и тезисы докладов на научно-практических конференциях

3. Александрова, И.В. Получение изобутилена каталитическим разложением метил-*трет*-бутилового эфира. Реакторный узел / И.В. Александрова, С.Т. Гулянец // Материалы Всерос. научно-технич. конф. «Нефть и Газ Западной Сибири». Тюмень: Изд-во ТюмГНГУ, 2009. -Т.2.- С. 219-221.
4. Александрова, И.В. Получение изобутилена каталитическим разложением метил-*трет*-бутилового эфира. Технологическая схема процесса/ И.В. Александрова, С.Т. Гулянец// Материалы XXVIII Всерос. научно-технич. конф. «Инновации. Интеллект. Культура». Тобольск-Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. - С.13-15.
5. Александрова, И.В. Способ получения изобутилена/ И.В. Александрова, Е.С. Вольнова // Материалы VI Международ. научно-практич. конф. студентов, аспирантов, молодых ученых «Научный потенциал студенчества в XXI веке». Т. 1. Естественные и технические науки. Ставрополь: СевКавГТУ, 2010. - С. 330-332.
6. Александрова, И.В. Экономичный способ получения изобутилена/ И.В. Александрова // Материалы XXXXI региональной научно-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Менделеевские чтения». Тобольск: ТГСПА, 2010. - С. 156-157.
7. Александрова, И.В. Разложение МТБЭ на различных катализаторах / И.В. Александрова, С.Т. Гулянец // Вестник Тобольского индустриального института. Тюмень: ТюмГНГУ, 2010. - №2. - С. 29-34.
8. Александрова, И.В. Разложение МТБЭ на различных типах катализаторов/ И.В. Александрова // Материалы XXXXII региональной научно-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Менделеевские чтения». Тобольск: ТГСПА, 2011. - С. 152-153.
9. Александрова, И.В. Способ каталитического разложения метил-*трет*-бутилового эфира/ И.В. Александрова // Материалы XLIX Международ. научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс: Химия», Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2011. - С. 6.

Патенты РФ

1. Способ получения изобутилена / С.Т. Гулиянц, И.В. Александрова // Пат. 2351580 RU, приор. 16.10.2007, опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10.
2. Способ получения изобутилена / И.В. Александрова, С.Т. Гулиянц, // Пат. 2422424 RU, приор. 19.10.2009, опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18.

Соискатель



И. В. Александрова

Отпечатано в филиале «Тобольская типография» ОАО «ТИД».
Заказ 2427. Тираж 100 экз. 2011 г.

102