

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии  
нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Рациональное природопользование, рециклинг и утилизация отходов

(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Влияние физико-химических свойств формованного сульфокатионитного катализатора на проведение процесса дегидратации трет-бутилового спирта

Обучающийся

М.В. Кравцов

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент, П.П. Капустин

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2022

## Аннотация

Целью работы является обеспечение энерго - и ресурсосберегающих процессов при дегидратации трет-бутилового спирта в присутствии катализатора КУ-2-23ФПП.

- Поставленная в работе цель включала решение следующих задач:
- провести анализ работы реакционного узла дегидратации ТБС на ООО «Тольяттикаучук»;
- провести исследование влияния физико-химических свойств формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП на его активность в процессе дегидратации в производстве изобутилена на предприятии ООО «Тольяттикаучук»;
- изучить кинетические закономерности реакции дегидратации ТБС с использованием образцов форм катализатора;
- провести расчёты константы скорости реакции на различных образцах катализаторов.

В теоретической части рассмотрены основы производства изобутилена. В экспериментальной части проведено исследование влияния состава катализатора на процесс дегидратации ТБС, исследованы кинетические закономерности реакции дегидратации ТБС в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП. В технологической части описана технологическая схема дегидратации ТБС. Проведены расчеты материального баланса и расчета константы скорости.

Выпускная квалификационная работа изложена на 68 страницах, включает 18 таблиц, 15 рисунков, список из 21 используемой литературы и источников, включая 5 иностранных. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, списка литературы.

## Abstract

The aim of the work is to ensure energy- and resource-saving processes during the dehydration of tert-butyl alcohol in the presence of a catalyst KU-2-23FPP.

The goal set in the work included the solution of the following tasks:

- to analyze the operation of the reaction unit of dehydration of tert-Butanol at LLC "Tolyattikauchuk";

- to conduct a study of the effect of the physicochemical properties of the molded sulfocationite catalyst KU-2-23FPP on its activity during dehydration in the production of isobutylene at the LLC "Tolyattikauchuk" enterprise;

- to study the kinetic regularities of the tert-Butanol dehydration reaction using samples of catalyst forms;

- to carry out calculations of the reaction rate constant on various samples of catalysts.

In the theoretical part, the basics of isobutylene production are considered. In the experimental part, the influence of the catalyst composition on the process of tert-Butanol dehydration was studied, the kinetic laws of the reaction of tert-Butanol dehydration in the presence of a molded sulfocationite catalyst KU-2-23FPP were investigated. The technological part describes the technological scheme of tert-Butanol dehydration. Calculations of the material balance and calculation of the velocity constant are carried out.

The final qualifying work is presented on 66 sheets, includes 18 tables, 15 figures, a list of 21 sources used, including 5 foreign ones. The final qualifying work consists of an introduction, three sections, a conclusion, and a list of sources used.

## Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Характеристика и свойства изобутилена.....	7
1.2 Способы получения изобутилена.....	9
1.3 Получение изобутилена на ООО «Тольяттикаучук» .....	12
1.4 Описание технологической схемы дегидратации триметилкарбинола .	20
1.5 Роль и физико-химические свойства катализаторов.....	21
2 Экспериментальная часть.....	31
2.1 Методика определения каталитической активности промышленного формованного катализатора КУ-2ФПП.....	31
2.2 Определение полной статической обменной емкости.....	33
2.3 Методика проведения опытов по дегидратации ТМК.....	35
2.4 Расчет константы скорости реакции .....	48
3 Расчет материального баланса.....	53
3.1 Технологический расчёт реактора дегидратации ТБС.....	53
3.2 Материальный баланс процесса дегидратации триметилкарбинола на предприятии ООТольяттикаучук .....	58
3.3 Материальный баланс процесса дегидратации триметилкарбинола с полученными расчётными данными .....	62
Заключение .....	65
Список используемой литературы и используемых источников .....	<b>Ошибка!</b>

**Закладка не определена.**

## Введение

За последний год компания ООО «Тольяттикаучук» резко нарастила производственные мощности. Стратегическое видение и миссия компании – встать в один ряд с мировыми лидерами по производству синтетических каучуков. Основной продукцией ООО «Тольяттикаучук» являются каучуки, среди которых важное место занимает бутил-каучук, как по объёму его производства, так и по востребованности его применения.

Цех БК-4 на ООО «Тольяттикаучук» предназначен для получения изобутилена высокой степени чистоты из изобутилен-содержащих фракций – бутилен-изобутиленовой фракции (БИФ) цеха Д-4, изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ) цеха БК-3 и возвратного изобутилена цеха И-9.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния физико-химических свойств формованного сульфокатионитного катализатора на процесс дегидратации трет-бутилового спирта (ТБС) на ООО «Тольяттикаучук».

Актуальность темы обусловлена повышением потребности изобутилена на предприятии ООО «Тольяттикаучук», так как в данный момент проектная мощность изобутилена в производстве бутилкаучука составляет 40 тысяч тонн в год. К настоящему времени объём производства бутилкаучука достиг 75 тысяч тонн в год. Поэтому необходимо обеспечить повышение производительности второй стадии производства изобутилена (дегидратации ТБС). Недостающий объём покупают на стороне и в этой ситуации есть два варианта решения проблемы первый - построить новый цех, второй - увеличение производительности работы реактора. Решение второго варианта, а именно увеличение производительности, напрямую зависит от свойств используемого катализатора.

Именно поэтому необходимо провести анализ физико-химических свойств сульфокатионитного катализатора и на основе изученных свойств, и экспериментальных исследований предложить эффективный способ его

использования для обеспечения требуемого уровня мощности предприятия и принципа энерго- и ресурсосбережения при проведении процессов.

Целью работы является обеспечение энерго – и ресурсосберегающих процессов при дегидратации трет-бутилового спирта в присутствии катализатора КУ-2-23ФПП.

Поставленная в работе цель включает решение следующих задач:

- провести анализ работы реакционного узла дегидратации ТБС на ООО «Тольяттикаучук»;
- провести исследование влияния физико-химических свойств формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП на его активность в процессе дегидратации в производстве изобутилена на предприятии ООО «Тольяттикаучук»;
- изучить кинетические закономерности реакции дегидратации ТБС с использованием образцов форм катализатора;
- провести расчёты константы скорости реакции на различных образцах катализаторов.

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Характеристика и свойства изобутилена

«Изобутилен, пригодный для производства каучука в промышленном масштабе может быть получен выделением из углеводородных фракций. Изобутилен концентрированный (далее изобутилен), получается извлечением из углеводородных C<sub>4</sub>-фракций с помощью ионитного формованного катализатора КУ-2ФПП (КУ-2-23ФПП), а также выделением из возвратных продуктов производств изопренового каучука и бутилкаучука. Применяется в производствах бутилкаучука, полиизобутилена, изопрена, триизобутилалюминия, а также в процессах алкилирования углеводородов.

Изобутилен при нормальных условиях – бесцветный газ с резким неприятным запахом» [4].

«Изобутилен, как продукт разложения животных жиров был впервые выделен М.Фарадеем в начале 19-го века. В конце 19-го века он был получен при изучении процесса пиролиза низших спиртов Ш.А.Вюрцем. Большой вклад в изучение процессов получения и применения изобутилена был сделан русским ученым А.М.Бутлеровым. Им был открыт способ разложения триметилкарбинола (ТМК), изучен процесс гидратации изобутилена и процесс полимеризации. Первое применение изобутилен получил для создания жидкого топлива с высоким октановым числом. Твердые полимеры, получаемые из изобутилена и обладающие высоким молекулярным весом, являются основой для производства бутилкаучука. Изобутилен, так же, как и этилен, образуется в большем или меньшем количестве в процессах высокотемпературных превращений, которым подвергаются различные углеводороды» [4].

«Жидкий изобутилен – бесцветная, прозрачная, легкоподвижная жидкость. Температура кипения – минус 7 °С Плотность при 20 °С составляет 0,594 г/см<sup>3</sup>. Температура самовоспламенения – 465 °С» [4].

Изобутилен (или 2-метилпропен) - углеводород с формулой  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ , структурная формула изобутилена представлена на рисунке 1.

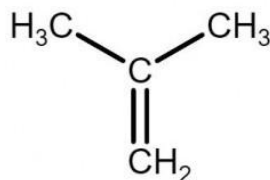


Рисунок 1 – Структурная формула изобутилена

Изобутилен плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в этиловом спирте, эфире и других органических растворителях. Изобутилен по степени воздействия на организм относится к 4 классу опасности – малоопасным веществам. Предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны составляет  $100 \text{ мг/м}^3$ . При низких концентрациях действует раздражающе на слизистые оболочки верхних дыхательных путей и глаз, при высоких концентрациях оказывает наркотическое действие, угнетает центральную нервную систему, вызывает кислородное голодание. Соприкосновение с жидкостью вызывает обморожение. Общее действие на человека: головокружение, слабость, головная боль, чувство опьянения [4].

По физико-химическим показателям изобутилен должен соответствовать требованиям регламента ООО «Тольяттикаучук», таким как:

- внешний вид в сжиженном состоянии – это бесцветная прозрачная жидкость;
- реакция среды - нейтральная;
- массовая доля изобутилена, %- не менее 99,90;
- массовая доля бутена-1, %-не более 0,02;
- массовая доля бутена- 2-цис и бутена-2- транс, %- не более 0,05;



- массовая доля бутадиена-1,3, %- не более 0,02;
- массовая доля углеводородов (C<sub>3</sub> и прочих C<sub>4</sub>), %- не более 0,01;
- массовая доля углеводородов C<sub>5</sub>, %- не более 0,01;
- массовая доля влаги, %-не более 0,007;
- массовая доля спиртов (метанола, этанола, триметилкарбинола), %- не более 0,001 [4].

## 1.2 Способы получения изобутилена

### 1.2.1 Сернокислый метод

«Получение изобутилена водными растворами серной кислоты - сернокислый метод. Начало изучения данного способа положил А.М.Бутлеровым. В 19-ом веке он показал, что если изобутилен смешать с серной кислотой, то образуется бутилсерная кислота. Температура реакции не должна превышать 42 °С, а концентрация кислоты при взаимодействии должна быть не менее 55%, но не более 65%» [2]. Данная реакция имеет вид (рисунок 2):

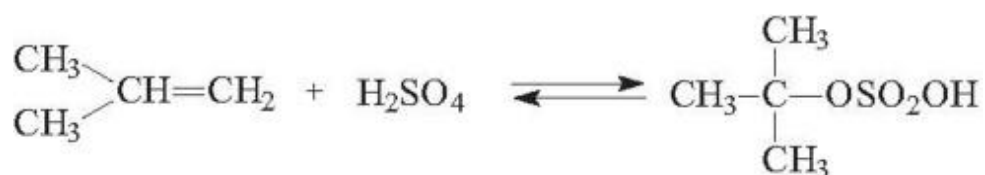


Рисунок 2 – Реакция синтеза бутилсерной кислоты [17]

«Но параллельно протекает реакция олигомеризации, что приводит к небольшим потерям изобутилена. В данную реакцию вступает преимущественно диизобутилен или же триизобутилен» [4].

«Если же добавить воды, тогда изобутилсерная кислота вступает в реакцию гидролиза, что приводит к образованию трет-бутилового спирта. Данная реакция изображена на рисунке 3» [4]:

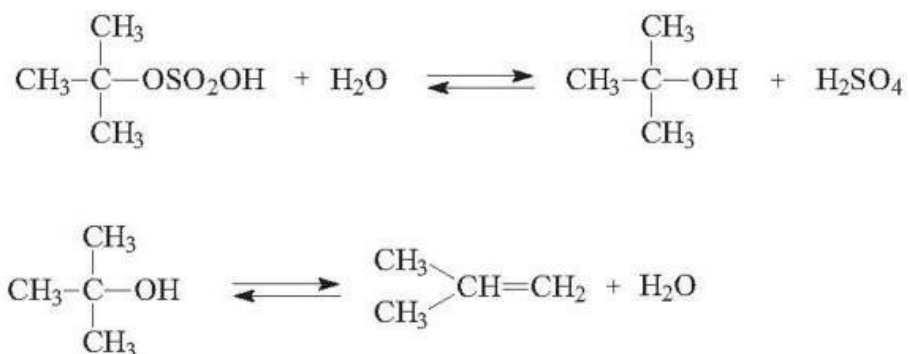


Рисунок 3 – Реакция получения трет-бутилового спирта [17]

Существуют побочные реакции у данного процесса. Результатом их протекания является образованный олигомер изобутилена, имеющий вид (уравнение 1):



Благодаря этому способу можно осуществить извлечение изобутилена из смеси. Происходит это потому, что изобутилен реагирует с серной кислотой в 60-100 раз быстрее, чем н-бутилены.

Для наилучшего протекания данного процесса, концентрация кислоты должна быть не менее 45 %, но не более 65 %. Если использовать кислоту, концентрация которой будет больше, то вырастет скорость полимеризации изобутилена. Если же концентрация будет ниже указанной, то снизится скорость основного процесса [1].

«На практике используется серная кислота, концентрация которой варьируется от 60 до 65%, так как при этой концентрации обеспечивается высокая скорость процесса и, в последствии, оказывается меньшее

воздействие на оборудование, что приводит к понижению коррозии. Это позволяет изготавливать детали из обычной стали» [4].

«Изобутилен выводится при помощи трех последовательных поглотительных систем. Каждая система представляет из себя отстойник, холодильник и насос. Благодаря противотоку происходит поглощение изобутилена. Имеющаяся изобутан-изобутиленовая фракция направляется на первую стадию поглощения, а кислоту направляют на третью. Самым главным аспектом успешного протекания реакции – это интенсивное перемешивание, которое обеспечивает интенсивное смешивание компонентов» [10] - [18].

«Температурный показатель является очень важным, так как скорость извлечения изобутилена зависит именно от температуры. Наилучшей для данной реакции считается температура 40 °С. Это обуславливается тем, что при более высоких температурах происходит нежелательная полимеризация. Так же, скорость извлечения зависит от времени контакта. Если время контакта увеличить, начинается поглощение не только изобутилена, но и изобутилена. Так же существует зависимость от концентрации изобутилена в фракции, и интенсивности перемешивания. Скорость и селективность извлечения зависят и от характера эмульсии, образующейся при перемешивании кислоты и углеводородов. Наибольшая селективность обеспечивается при эмульгировании кислоты в углеводородах» [6].

### **1.2.2 Получение изобутилена через простые эфиры**

«Для предотвращения присутствия изобутена на стадии олигомеризации используют C<sub>4</sub> фракции вместе с изобутиленом. После их взаимодействия образуется простой эфир по реакции со спиртом, после которой следует перегонка. Используют именно эти компоненты, так как они легко изомеризуются, в результате чего получают вещества, которые можно повторно подвергать процессу крекинга с получением изобутена. Во

избежание накопления лишнего выделившегося вещества используют продувку» [4].

«После выделения изобутена при помощи растворителя можно провести перегонку. Примером растворителя служат такие вещества, как: N-метилпирролидон или диметилсульфоксид» [4].

При выделении изобутилена потребляется намного меньше энергии за счет разложения МТБЭ. Но у данного метода есть свои недостатки. Они связаны с использованием более высоких температур, а также, необходимо разбавлять пар на стадии разложения МТБЭ. Это усложняет процесс очистки изобутилена [14].

### **1.3 Получение изобутилена на ООО «Тольяттикаучук»**

«Извлечение изобутилена из фракций, содержащих изобутилен, производится в две стадии: гидратация изобутилена в триметилкарбинол и дегидратация трет-бутилового спирта в изобутилен.

Катализатором для процессов гидратации и дегидратации является КУ-2-23ФПП, представляющий композицию катионитов КУ-2П, КУ-23П и полипропилена, сформованного в гранулы.

Технологический процесс извлечения изобутилена из изобутилен-содержащих фракций включает в себя следующие основные стадии:

- гидратация изобутилена с получением слабого водного раствора ТБС и его концентрирование с получением азеотропа ТБС;
- дегидратация триметилкарбинола в изобутилен, ректификация и азеотропная осушка изобутилена;
- очистка фузельной воды от ионов серной кислоты» [4].

«Ведение технологического процесса осуществляется, в основном, в автоматическом режиме, но в отдельных случаях допускается ручное

регулирование или регулирование шунтом клапана на период отключения его на ремонт или чистку.

Главным промышленным способом производства изобутилена является его выделение из фракций C<sub>4</sub> термических и каталитических процессов крекинга, пиролиза и дегидрирования углеводородов. В связи с близостью температур кипения углеводородов C<sub>4</sub> их разделение затруднено. Выделение изобутилена осуществляют либо с помощью серной кислоты, либо гидратацией и дальнейшей дегидратацией на ионообменных смолах» [4].

«Процесс извлечения изобутилена на ионообменных смолах основан на способности изобутилена в присутствии сульфокатионита вступать в реакцию с водой с образованием трет-бутилового спирта – триметилкарбинола (рисунок 4)» [2].

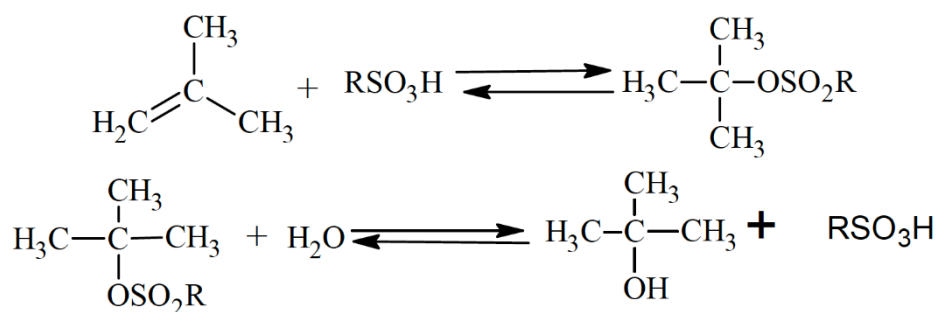


Рисунок 4 – Процесс извлечения изобутилена на ионообменных смолах:  
RSO<sub>3</sub>H – сульфокатионит

### 1.3.1 Гидратация изобутилена в трет-бутиловый спирт (триметилкарбинол)

«Гидратация - это присоединение молекул воды к молекулам или ионам. Гидратация является частным случаем сольватации — присоединения к молекулам или ионам веществ молекул органического растворителя. В отличие от гидролиза гидратация не сопровождается образованием водородных или гидроксильных ионов. Гидратация в водных растворах приводит к образованию стойких и нестойких соединений воды с

растворенным веществом (гидратов); в органических растворителях образуются аналогичные гидратам сольваты. Гидратация обуславливает устойчивость ионов в растворах и затрудняет их ассоциацию» [4].

Процесс гидратации изобутилена в ТБС происходит по следующему уравнению (2):



или по стадиям (уравнения 3,4):



Тепловой эффект реакции гидратации равен 12000 ккал/кмоль. Гидратация организована в противоточном реакционно-экстракционном режиме. Температура процесса поддерживается на уровне 90 °С, давление около 1,8 МПа [20].

### **1.3.2 Дегидратация трет-бутилового спирта (триметилкарбинол) в изобутилен**

«Определение дегидратации — реакция отщепления воды от молекул органических соединений. Дегидратация спиртов: внутримолекулярная и межмолекулярная: Частным примером межмолекулярной дегидратацией является образование сложных эфиров (этерификация). Путём дегидратации получают простые и сложные эфиры, синтетические смолы, пластмассы, лекарственные, взрывчатые вещества» [8].

«Дегидратация триметилкарбинола происходит по следующей схеме (рисунок 5):

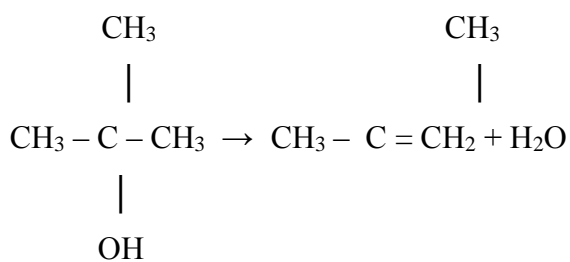


Рисунок 5 – Дегидратация триметилкарбинола

Или по стадиям:

Первая стадия. Первоначально образуется стабильное оксониевое соединение (протонированная форма спирта). Стадия идет медленно (рисунок 6).

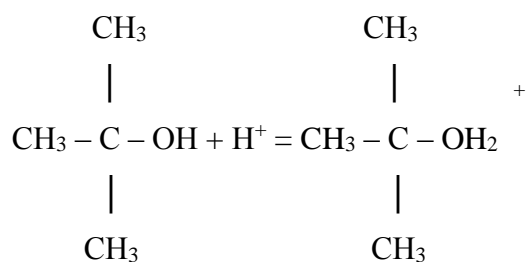


Рисунок 6 – Стадия 1

Вторая стадия. Оксониевое соединение распадается на карбониевый ион и воду. Стадия идет медленно (рисунок 7).

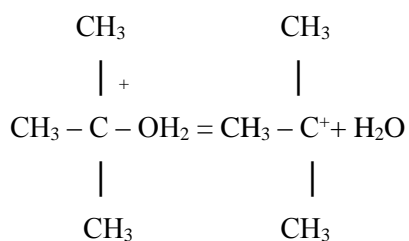


Рисунок 7 – Стадия 2

В третий стадии идет отщепление протона ( $H^+$ ) с образование изобутилена. Стадия идет быстро (Рисунок 8).

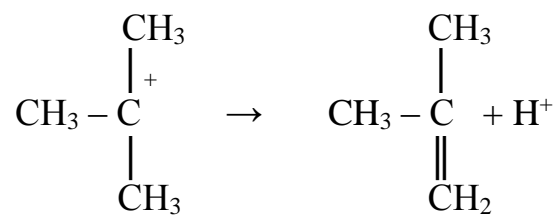


Рисунок 8 – Стадия 3

Дегидратация триметилкарбинола проводится под давлением не более  $0,6 \text{ кгс/см}^2$  и температуре  $80-95^\circ\text{C}$  в присутствии катализатора КУ-2ФПП. Реакция дегидратации протекает с поглощением тепла –  $12000 \text{ ккал/кмоль}$ » [4].

### 1.3.3 Анализ патентов по способам разложения трет-бутилового спирта

«Сбор и анализ технических решений проводим с целью нахождения наиболее эффективных и экономичных способов разложения триметилкарбинола» [4].

Для составления полного списка изобретений, имеющих отношение к теме работы, используем поисковую систему Федерального института промышленной собственности. Результаты анализа патентной базы внесены в таблицу 1.



Таблица 1 – Патентный обзор

№ документа	Патентообладатель	Название патента
1	2	3
«Патент 2083541 Россия МПК 6С 07С 1/213	Товарищество с ограниченной ответственностью «Научно- исследовательский центр по нефтехимическим технологиям», товарищество с ограниченной ответственностью «Нефтехимстарт».	Способ получения изобутилена из трет-бутилового спирта
Патент 2083547Россия МПК 6С 07С 43/04, 41/06	Товарищество с ограниченной ответственностью «Научно- исследовательский центр по нефтехимическим технологиям» товарищество с ограниченной ответственностью «Нефтехимстарт».	Способ получения трет- бутилового спирта в смеси с углеводородами
Патент 2083547 Россия МПК 5С 07С 11/02, С 07С 7/148, С 07С 1/213	Научно- производственное предприятие «Ярсинтез»	Способ выделения третичных спиртов С <sub>1</sub> -С <sub>4</sub>
Патент 2005709 Россия МПК 5С 07С 7/148	Научно- производственное предприятие «Ярсинтез»	Способ выделения третичных спиртов С <sub>4</sub> -С <sub>5</sub>
Патент 2096604 ВеликобританияМПК С 07С 31/04	Snamprogetti SpA Corso Venezia 16 Milan Itali	Разложение трет-бутиловых спиртов
Патент 4751343США МПК С 07С 1/00	EC ERDOELCHEMIE G mb H	Процесс получения трет- бутиловых спиртов
Патент 148926 ПольшаМПК  С 07С 11/02 С 07С 43/04	Osrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysly Rafinezyjnego	Производство третичных спиртов  -
Патент 3808498Германия МПК С 07С 11/02С 07С 1/20	Bayer AG EC ERDOELCHEMIE G mb H	Способ получения третичных спиртов
Патент 4570026США МПК С 07С 1/00, С 07С 7/00,С 07С 7/12, С 07С 4/08	Petro – TexChemical Corporation, Houston, Tex	Получение изобутилена из трет-бутилового спирта
Патент 4873391США МПК	-	Способ получения изобутилена разложением трет-бутилового спирта
Патент 4155945 СШАМПК	-	Разложение трет-бутилового спирта» [2].

Сравнительная характеристика выбранных изобретений исследуемого объекта в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнительная характеристика отобранных изобретений и исследуемого объекта

№ документа	Сущность изобретения	Сравнительная характеристика
1	2	3
«Патент 4873391 США МПК	«Получение изобутилена дегидратацией трет-бутилового спирта в чистом виде или в виде водного раствора в паровой фазе с разбавлением инертным газом или водяным паром при температуре 100-450 °С на кремне-алюминиевом катализаторе с удельной поверхностью 100-1000 м <sup>2</sup> /г, объемом по 0,3-1,0 см <sup>3</sup> /г. Содержанием 10-30 % масс. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> последующим выделением чистого изобутилена из реакционной смеси. По технологии данного патента предусмотрено также разбавлять часть или весь объем катализатора инертным материалом с размером и формой частиц катализатора (алюминиевая керамика или активированный алюминий)» [4].	Разложение трет-бутилового спирта проводим в реакторе, представляющим собой трубку из нержавеющей стали внутренним диаметром 25 мм и Длиной 700 мм в которую загружали 330 см <sup>3</sup> выпускаемого промышленностью кремне-алюминиевого катализатора N631L в виде цилиндров диаметром 5 мм длиной 5 мм. Температуру в зоне реакции поддерживали равной 160 °С. Подачу исходного водного раствора трет-бутилового спирта с содержанием 90 % масс. Основного вещества в газовой фазе поддерживали в интервале 11-33 л/час. Недостатком данного процесса является высокое энергопотребление, обусловленное высокой температурой проведения реакции и необходимость разбавления паром.
Патент 4155945 США МПК	«Разложение трет-бутилового спирта проводят в жидкой фазе в присутствии инертных компонентов, образующих азеотропную смесь с водой и тем самым способствующих удалению воды из зоны реакции. Жидкофазный процесс в присутствии ксилола и гомогенного сульфокислотного катализатора при температуре 70-200 °С и давлении достаточным для нахождения ксилола в жидком состоянии» [4].	Отличительной чертой технологии является стадия предварительного контактирования исходного потока водного раствора трет-бутилового спирта с азеотроп образующим компонентом, в результате чего значительная часть содержащейся в спирте воды выделяется отдельной фазой, а трет-бутиловый спирт подается в зону дегидратации вместе с азеотропобразующим комкомпонентом» [2].

Продолжение таблицы 2

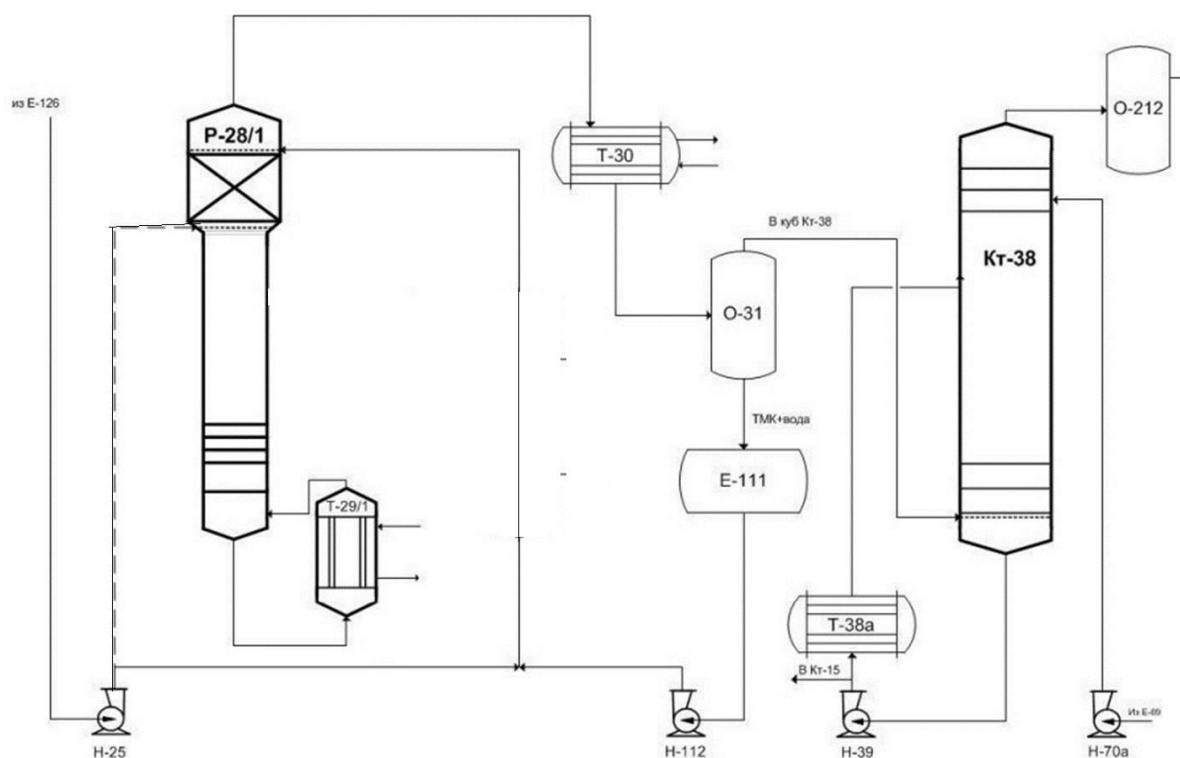
1	2	3
		<p>«В реакторе происходит разложение трет-бутилового спирта до воды и изобутилена. Пары изобутилена и зеотропа вода углеводород выводятся из зоны реакции, охлаждаются в теплообменнике до 20-40 °С и направляются в газообразный изобутилен и поступает на стадию компримирования и очистки.</p> <p>Катализаторами могут быть любые катализаторы дегидратации, в том числе сульфокатиониты серная кислота, но более предпочтительна толуол-сульфокислота.</p> <p>Недостатком является использование дополнительного азеотропобразующего агента, что ведет к высоким энергозатратам, усложняет аппаратное оформление наличием стадий очистки воды и рециркулируемого инертного углеводорода» [4].</p>

«Анализ патентной литературы показывает, что разложение триметилкарбинола с высокой производительностью и селективностью происходит при проведении дегидратации в жидкой фазе с использованием макропористых сульфокатионитов в интервале температур 80-90 °С. Вода оказывает большое влияние на скорость реакции. Чем больше количества воды, тем меньше скорость разложения третичного спирта. Причем зависимость константы скорости от увеличения воды снижается по экспоненциальной зависимости» [4].

В бакалаврской работе наиболее оптимальным технологическим режимом считается, когда содержание воды в реакционной смеси составляет более 50 % масс.

## 1.4 Описание технологической схемы дегидратации триметилкарбинола

«Концентрированный водный раствор триметилкарбинола из емкости E126 насосом Н-25 подается на дегидратацию в трубчатый реактор P-28/1, где на катализаторе КУ-2-23ФПП, расположенном в трубном пространстве, происходит дегидратация триметилкарбинола в изобутилен при температуре 80-100 °С и давлении не более 0,6 кгс/см<sup>2</sup>. Реакция дегидратации протекает с поглощением тепла» [4]. В межтрубное пространство P-28/1 подается пар с температурой 130 °С (рисунок 9).



P28/1-дегидрататор; E-126-ёмкость; H-25 –насос; T-30 - конденсатор; T-29/I- испаритель; O-31-сепаратор; E-111-емкость; H112-насос; Kt38 - колонна для отмывки; H-39- насос; T-38a – теплообменник; O-212 – газосепаратор.

Рисунок 9 - Технологическая схема дегидратации ТБС

Концентрированный водный раствор ТБС из ёмкости Е-126 насосом Н-25 подаётся в реактор-дегидрататор Р-28/1, под слой катализатора КУ-2-23ФПП.

Слой катализатора расположен в верхней части реактора, нижняя часть реактора представляет собой ректификационную зону. В слое катализатора на поверхности гранул происходит дегидратация ТБС с образованием воды и изобутилена.

Изобутилен с парами воды и ТБС выводится из верхней части реактора, охлаждается в теплообменнике Т-30, где конденсируются пары воды и ТБС, после поступают в сепаратор О-31.

Сепаратор выводит изобутилен, а сконденсированные вода и ТБС сливаются в Е-111 и насосом выводятся на верх.

«Пары изобутилена после сепаратора О-31 поступают в куб колонны КТ38 для отмывки их от ТМК водой. Циркуляция промывной воды через колонну КТ-38 осуществляется насосом Н-39 по схеме:

куб КТ-38 → насос Н-39 → теплообменник Т-38а → 12 тарелка КТ-38

Подпитка конденсатом колонны КТ-38 производится от насоса Н-70а через регулятор расхода по схеме:

57 ёмкость Е-69 → насос Н-70а → 14 тарелка КТ-38

Отмытый от ТМК изобутилен-сырец с верха колонны КТ-38 поступает через газосепаратор О-212 компрессорного отделения на компримирование» [4].

### **1.5 Роль и физико-химические свойства катализаторов**

Более 85 % промышленных химико-технологических процессов являются каталитическими. Использование катализаторов в синтезе различных промежуточных веществ и готовых продуктов оправдывает себя с точки зрения повышения показателей эффективности процесса, таких как

выход целевого продукта, селективность, конверсия и другие. Для их улучшения непрерывно ведется разработка и совершенствование катализаторов. К числу существенных требований к промышленным катализаторам относят высокую активность, селективность, стабильность работы, продолжительный срок службы, возможность регенерации, невысокую стоимость [5]-[7].

Один из основных показателей катализаторов – удельная поверхность. Различают сульфокатиониты с низкой удельной поверхностью – около 1 м<sup>2</sup>/г (марки Дауэкс-50, КУ-2 и др.), а также макропористые, с развитой удельной поверхностью 20÷400 м<sup>2</sup>/г (марки Amberlyst-15, КУ-23 и др.). Например, один из возможных катализаторов синтеза н-бутилацетата – Amberlyst-46 с удельной поверхностью 75 м<sup>2</sup>/г является термостабильным до 120 °С, т.е. может использоваться в РРК. Применение этого катализатора минимизирует протекание побочных реакций дегидратации с образованием олефинов и простых эфиров. Цеолиты и композиции на их основе характеризуются более высокой механической прочностью и, в большинстве случаев, являются более термостабильными, чем катиониты. Примеры катализаторов такого типа:

– синтез этилтрет-бутилового эфира из этанола и трет-бутанола (дегидратция спирта с образованием изобутилена, вступающим в реакцию с этанолом), катализатор композиционного типа: β-цеолит + Amberlyst-15;

– получение стирола дегидратацией фенолэтанола, цеолитный катализатор TS-1 является высоко селективным, но проявляет низкую активность, а цеолиты H-ZSM-5, H-ZSM-11, а H-(Fe) ZSM-5 имеет высокие значения по обоим показателям (170 °С) [2].

Исследования в области твердых гетерогенных катализаторов реакционно-ректификационных процессах (РРП) алкилирования направлены на поиск систем, работающих в температурном интервале 20-120°С, не содержащих токсических компонентов, стабильность действия которых была

бы сопоставима с традиционными жидкими катализаторами. В качестве катализаторов алкилирования используют широкопористые цеолиты, обработанные соединениями редкоземельных элементов (La, Ce) и модифицированные переходными металлами (Cr, Mo, W, Cu, Zn, Ga, Sn, Pb). Цеолиты могут быть модифицированы льюисовскими кислотами ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ). Перспективными катализаторами алкилирования являются твердые кислотные катализаторы, такие как цеолиты, галоиды металлов в комбинации с неорганическими солями, а также льюисовские или бренстедовские кислоты, нанесенные на неорганические и органические носители, к которым также относятся сульфатированные оксиды металлов и перфторированные полимеры [15].

Недостатками цеолитных катализаторов алкилирования помимо низкой стабильности являются более высокие температуры проведения процесса, необходимость использования более высоких отношений изобутан/олефин, а также дезактивация катализатора, вызываемая коксованием [9] - [16].

«Кинетика и механизм реакции изомеризации в существенной мере зависят от применяемых катализаторов, которые обычно делят на:

- кислотные –  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  и некоторые хлориды других металлов с промоторами, в качестве которых используют олефины или алкилгалогениды; кислые оксиды ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) и сульфиды металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CoS}$ ); минеральные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и некоторые др.);

- бифункциональные-металлы платиновой группы на носителе кислотного типа (оксид алюминия, алюмосиликат, цеолит), например, Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .» [4].

Основные направления совершенствования каталитических систем для реакционно-ректификационных процессов:

Разработка эффективных каталитических систем (композиций).

Разрабатываются более эффективные катализаторы, позволяющие повышать конверсию в реакционно-ректификационных процессах.

Например, в производстве изобутилена дегидратацией трет-бутилового спирта (ТБС): максимальная конверсия ТБС при 115 °С на катализаторе Purolite CT275 составляет 63,3 % против 55,7 % на КУ-2ФПП, что связано с повышенной статической емкостью Purolite CT275, так и в ~20 раз меньшим размером зерен катализатора. [3].

Создание катализаторов для замены гомогенного катализа гетерогенным. Например, для реакционно-ректификационных процессов алкилирования изобутана олефинами разрабатываются гетерогенные каталитические композиции (системы), стабильно работающие в температурном интервале 20-120°С, не содержащие токсические компоненты. Перспективными катализаторами алкилирования являются твердые кислотные катализаторы, такие как цеолиты, галоиды металлов в комбинации с неорганическими солями, а также льюисовские или бренстедовские кислоты, нанесенные на неорганические и органические носители, к которым также относятся сульфатированные оксиды металлов и перфторированные полимеры [13].

Разработка эффективных каталитических систем для условий реакционно-ректификационных процессов, в которых катализаторы должны быть механически прочными и термостабильными [19].

Улучшение гидродинамики процесса.

«Недостатками сульфокатионитных катализаторов являются низкая термостабильность и большое сопротивление движению потоков, причиной которого является мелкозернистость каталитического слоя. Такие катализаторы производят в виде пористых шарообразных частиц размером от 0,3 до 1,3 мм. Они удобны для жидкофазных процессов, но вызывают значительные трудности при реализации парожидкостных противоточных процессов. Актуальны исследования организации потоков в колонне каталитической ректификации, которая позволила бы использовать



выпускаемые промышленностью мелкодисперсные сульфокатиониты, без значительного увеличения сечения реакционных зон» [4].

Эффективность процессов можно значительно повысить, изменив тип укладки катализатора.

Поиск принципиально новых катализаторов, обусловленный необходимостью соблюдения экологических требований (замена минеральных кислот гетерогенными катализаторами, использование ионных жидкостей и др.) [18]- [21].

### **1.5.1 Катализатор КУ-2-23ФПП**

Катализатором для процесса дегидратации является КУ-2-23ФПП, который представляет композицию катионитов КУ-2П, КУ-23П и полипропилена, сформованного в гранулы [12].

Катализатор КУ-2-23 ФПП на основе сульфокатионитов (КУ-2П и КУ-23П) и порошкообразного полипропилена применяется в процессах получения изобутилена, метил-трет-бутилового эфира, ацетальдегида, гидратации олефинов, дегидратации спиртов и в других процессах. Катализатор КУ-2-23 ФПП выпускается в виде гранул [11].

«Катализатор КУ-2-23 ФПП при нормальных условиях не токсичен, не образует пыли и не выделяет в воздушную среду летучих химических веществ. Относится к 4 классу опасности – малоопасным веществам. Катализатор КУ-2-23 ФПП – невзрывоопасен, является горючим веществом. Температура воспламенения – 285 °С, температура самовоспламенения – 395 °С. При нагревании катализатора выше 130 °С происходит незначительное, а выше 200 °С значительное выделение сернистого газа, ПДК в воздухе, рабочей зоны которого не должна превышать 10 мг/м<sup>3</sup>. Катализатор КУ-2-23ФПП внесен в Регистр РПБ № 48158319.21.18904 от 18.02.2008» [1].

«Катализатор КУ-2-23ФПП на стадии дегидратации обеспечивает проектную производительность по изобутилену в течение 5000 – 10000 часов.

Попытки объяснения кинетики реакций дегидратации спиртов только на основе концепции о карбониевых ионах как промежуточных реакционноспособных частицах упрощают реальный механизм этих реакций, поскольку при этом не учитывается каталитическое действие других ионов, нейтральных частиц и ионных пар в водном растворе сильной кислоты» [4].

Кинетика дегидратации трет-бутилового спирта в статических условиях и в проточной системе с использованием катионита КУ-1 как катализатора изучена в работе. Опыты в статических условиях проводили в круглодонной колбе, помещенной в термостат и снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром с ценой деления 0,1 °С. Выделившийся изобутилен собирали в приемник, охлаждаемый смесью ацетона с сухим льдом [4].

Недостатком последних, помимо сильной коррозионной активности, является увеличение количества стадий проведения реакции.

В последствии, широкое распространение получили сульфокатионитные катализаторы, представляющие собой присоединенную к полимеру серную кислоту. В отечественной промышленности в качестве сульфокатионитов используется катализатор КУ-2-23ФПП, являющийся композицией полипропилена и сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола. Применение ионообменных катализаторов, по сравнению со свободными кислотами, обладает рядом преимуществ: более высокая селективность, высокая концентрация получаемого мономера, отсутствие сильнодействующих коррозионно-активных сред. При этом существенная проблема применения ионообменных катализаторов в процессе синтеза ТБС заключается в сложности достижения высоких уровней конверсии, что связано с наличием раздела фаз, который образуется в реакционной зоне за счет взаимной нерастворимости изобутилена и воды [19] - [21]. Технические требования к катализатору КУ-2-23-ФПП представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Технические требования к катализатору КУ-2-23-ФПП

Наименование показателя	Значение показателя
1	2
«Внешний вид	Гранулы в форме колец светло-серого, темно-серого или светло-желтого цвета
Гранулометрический состав:	
а) размер гранул, мм	
-диаметр гранул	6-9
-длина гранулы	5-15
б) массовая доля рабочей фракции, %, не менее	70
Массовая доля влаги %, не более	40
Полная статическая обменная емкость, ммоль/г, не менее	2,5
Каталитическая активность, %, не менее	55
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> , не более	0,6
Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более	Не нормируется» [4]

По истечении определенного времени работы катализатор КУ-2-23ФПП и ионообменная смола (TULSION A-2X MP SM) теряют свою активность, что в конечном итоге, приводит к снижению выхода целевого продукта. В этом случае отработанный катализатор и ионообменные смолы заменяются на новые.

Характеристика исходного сырья для получения катализатора КУ-2-23-ФПП представлена в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристика исходного сырья

№	Наименование сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов	Национальный стандарт, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья, стандарт организации	Показатели обязательные для проверки	Регламентируемые показатели	Марка катализатора	
1	2	3	4	5	6	
1	«Сульфокатионит сильнокислотный КУ-2П, КУ-23П	ТУ 2227-025-39659962-2003	Полная статическая обменная емкость	Внешний вид	КУ-2П Порошок от светло-желтого до темно-коричневого цвета	КУ-23П Порошок от светло-серого до темно-коричневого цвета
				Массовая доля воды, %, не более	20	20
				Массовая доля фракции ниже 0,2мм, в пересчете на товарный продукт, %, не менее	-	99
				Массовая доля фракции выше 0,125мм, в пересчете на товарный продукт, %, не более	15	15
				Массовая доля фракции ниже 0,1мм, в пересчете на товарный продукт, %, не менее	75	50

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	
				Полная статическая обменная емкость, ммоль/см <sup>3</sup> , не менее	4,8	4,8
				Количество включений, шт., не более	10	
				Массовая доля золы, %, не более	0,015	
				Массовая доля летучих соединений, %, не более	0,2	
				Массовая доля атактической фракции, %, не более	3	
2	Полипропилен-порошок	У 2211-075-54155590-01 Марки 21007 21015 21020	Показатель текучести расплава	Показатель текучести расплава, г за 10 мин. Разброс значений показателя текучести расплава в пределах партии, %» [4].	Марка 2015 0,92-2,0 ± 50	

Материальный баланс получения 1 тонны катализатора КУ-2-23-ФПП (в пересчете на 100 % основного вещества) в таблице 5.

Таблица 5- Материальный баланс получения 1 тонны катализатора КУ-2-23ФПП

Наименование компонентов	кг/т	% масс.
Катионит КУ-2П	371,0	37,1
Катионит КУ-23П	386,3	38,6
Полипропилен	242,7	24,3
Всего:	1000,0	100,0

Вывод: на основе научно-технической и патентной литературы были изучены основные промышленные технологии получения чистого изобутилена, технологические схемы и закономерности процессов получения. Тщательно изучен механизм реакции, рассматриваемой схемы, рассмотрены все его стадии, используемый катализатор и условия для благоприятного протекания реакции. Изучены общие сведения об изобутилене, сфере его применения, а также его химические свойства.

## **2 Экспериментальная часть**

### **2.1 Методика определения каталитической активности промышленного формованного катализатора КУ-2ФПП**

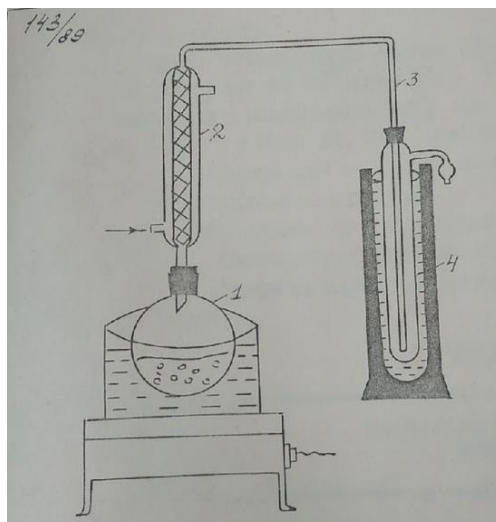
#### **2.1.1 Подготовка к измерению**

Катализатор КУ-2ФПП сушат в сушильном шкафу до постоянной массы.

В случае отсутствия трет-бутилового спирта - азеотропа по ТУ 103196-73 готовят водный раствор ТБС, соответствующий по составу азеотропу ТБС-вода (88,2% ТБС), для чего смешивают ТБС и воду в объемном соотношении 100:10,6. Смесь встряхивают в течение 2-3 минут. Правильность приготовления азеотропной среды контролируют по показателю преломления ( $n_D^{20}$ ), определяемому на рефрактометре, который должен соответствовать 1,3858.

#### **2.1.2 Методика проведения измерения**

Высушенный катализатор массой ( $10 \pm 0,1$ ) грамм кладут в колбу (1), обозначенную на рисунке 5, затем добавляют азеотроп ТБС-вода объемом 50 см<sup>3</sup>, проводят контроль взвешиванием. Колбу присоединяют к холодильнику (2), подставляют под нее кипящую водяную баню и выдерживают колбу в бане 2 часа. Выделяющийся изобутилен конденсируется в ампуле (4), охлажденной в сосуде Дьюара, заполненном смесью ацетона с твердой двуокисью углерода (рисунок 10).



1- колба, 2 - обратный холодильник, 3 - газоотводная трубка, 4 – ампула

Рисунок 10 - Схема установки определения каталитической активности промышленного формованного катализатора КУ-2ФПП

По истечении двух часов, ампулу отсоединяют от газоотводной трубки, измеряют объем сконденсировавшегося изобутилена в ней и температуру охлаждающей смеси. В таблице 6 приведены значения плотности жидкого изобутилена в зависимости от температуры.

Таблица 6 – Значения плотности жидкого изобутилена в зависимости от температуры

Температура, °С	Плотность изобутилена, г/см <sup>3</sup>
-70	0,6948
-60	0,6841
-50	0,6733

### 2.1.3 Вычисление результатов измерения (Опыт 1)

Для вычисления активности катализатора необходимо знать массу изобутилена, которая должна выделиться при полном завершении реакции дегидратации трет-бутилового спирта из объёма азеотропа 50 см<sup>3</sup> с массовой долей ТМК 88,2% масс. Для этого воспользуемся формулой (5):



$$m = \frac{\omega_{\%} \cdot V \cdot P \cdot K}{100} \quad (5)$$

где:  $\omega_{\%}$  - массовая доля ТМК в азеотропе, %;

$V$  – объём азеотропа, м<sup>3</sup>;

$P$  – плотность ТМК азеотропа, г/см<sup>3</sup>;

$K$  – коэффициент пересчёта ТБС в изобутилен.

$$m = \frac{88,2 \cdot 50 \cdot 0,817 \cdot 0,757}{100} = 27,2 \text{ г}$$

Далее определяем саму активность исследуемого сульфкатионита по формуле (6):

$$A = \frac{V \cdot \rho}{m} \cdot 100\% \quad (6)$$

где  $V$  – объём сконденсировавшегося изобутилена, см<sup>3</sup>;

$\rho$  – плотность изобутилена при температуре охлаждающей смеси, г/см<sup>3</sup>;

$m$  – масса изобутилена, г.

## 2.2 Определение полной статической обменной емкости

«Сущность метода заключается в определении количества ионов натрия, поглощаемых из раствора едкого натра сульфокатионитным катализатором, находящимся в контакте с постоянным объемом раствора едкого натра.

Количество ионов натрия, поглощенных катализатором, определяют по разности концентраций раствора едкого натра до и после контакта с катализатором. Определение концентрации раствора едкого натра осуществляют путем объемного титрования раствором кислоты в присутствии индикатора» [4].

### **2.2.1 Подготовка к измерению**

Взвешивают 0,080 г метилового красного и 0,160 г метиленового голубого, помещают в колбу и растворяют в 100 см<sup>3</sup> растворе этилового спирта.

В интервале величин рН 5,5-6,6 окраска индикатора изменяется от синей (в кислой среде) до зеленой (щелочной среде).

### **2.2.2 Подготовка пробы к измерению**

Берут 4-5 гранул катализатора, скальпелем отрезают от них кусочки, равные примерно 1/3-1/4 гранулы. Отрезанные кусочки разрезают на частицы размером 1-2 мм и разрезают ещё на 3 части и затем всё перемешивают.

### **2.2.3 Проведение измерения**

Берут навеску катализаторов массой 0,2-0,3 г (результат взвешивания записывают до четвертого десятичного знака) и переносят в коническую колбу. В колбу с помощью пипетки добавляют 25 см<sup>3</sup> раствора едкого натра (NaOH) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Содержимое колбы кипятят с обратным холодильником в течение двух часов, следя за тем, чтобы частицы катализаторов не оседали на стенках колбы. Затем содержимое колбы охлаждают (закрыв колбу пробкой) до комнатной температуры и титруют раствором соляной кислоты в присутствии трех капель смешенного индикатора.

Одновременно определяют массовую долю влаги в катализаторе гравиметрическим методом.

### **2.2.4 Вычисление результатов измерения**

«Полную статическую обменную емкость (ПСОЕ) катализатора в пересчете на сухой продукт в мг.экв/г вычисляют по формуле (7):

$$\text{ПСОЕ} = \frac{(25-V) \cdot 100}{10 \cdot m(100-W)} \quad (7)$$

где V – объем раствора соляной кислоты с концентрацией с (HCl) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса катализатора, г;

$W$  – массовая доля влаги, %.

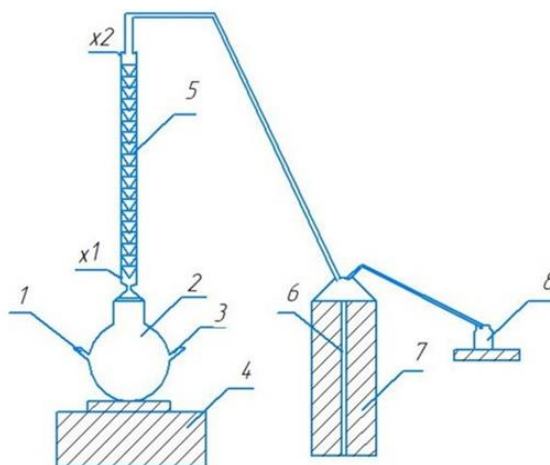
За результат измерения принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми при коэффициенте надежности 0,95 не должно превышать 3% . от наименьшего результата» [4].

Продолжительность определения 2,5 часа; время занятости лаборанта 0,5 часа.

$$\text{ПСОЕ}=2,92 \text{ млмоль/г или } 2,92 \text{ моль/кг}$$

### 2.3 Методика проведения опытов по дегидратации ТМК

Схема лабораторной установки проведению опытов по дегидратации ТМК в присутствии сульфокатионитных катализаторов представлена на рисунке 11.



- 1 - установка температурного датчика, 2 – трехгорловая колба, реакционное пространство, 3 – слив отработанной реакционной массы, 4 – электромагнитная плитка, оснащенная магнитной мешалкой, 5 – обратный холодильник, x1 и x2 – подача и вывод оборотной воды, 7 – газосборник, заполненный водой по край уровня 6, 6 – устройство для измерения уровня воды, 8 – колба для отбора пробы

Рисунок 11 - Схема лабораторной установки

В верхнюю горловину колбы диаметром 29 мм присоединен обратный холодильник с 8 шарами, третья горловина предназначена для загрузки катализатора и исходного раствора ТМК, выгрузки реакционной смеси и катализатора после проведения опыта. Верхняя часть обратного холодильника соединена со сборником газа (бутыль объемом 4 л) гибким шлангом. В горловину бутылки вставлена резиновая пробка, в которую вставлены стеклянные трубки для поступления газа и сифона вывода воды. Вся система, включающая в себя объем колбы, холодильника, верхней части, газосборника, соединительных элементов – герметична.

При проведении опытов в колбу загружают точно взвешенные навески образца исследуемого катализатора КУ-2-23ФПП и 100 см<sup>3</sup> водного раствора ТМК. В раствор помещают якорек, подсоединяют колбу к обратному холодильнику и проверяют герметичность системы. Включают перемешивание и обогрев, следят за температурой реакционной смеси.

Вытесняемую из газосборника воду собирают, в предварительно взвешенную пустую, колбу.

При достижении температуры кипения выдерживают 5-10 минут для стабилизации температурного режима и меняют колбу для приема воды. Момент смены колбы является моментом начала реакции.

Через каждые 10 минут меняют колбы и определяют массу вытесненной воды, опыт продолжаем 2-3 часа.

Температуры в каждый момент отбора, вес пустой колбы и колбы с водой фиксируют в таблицу 7.

### **2.3.1 Загрузка исходных компонентов и проведение опытов**

Для проведения опыта необходимо знать массу пустой трёхгорлой круглодонной колбы, с магнитом, с катализатором и раствором ТМК.

$$m_{\text{колб.пуст.}} = 193,33\text{г}$$

Добавляют в колбу магнит для магнитной мешалки:

$$m_{\text{колб.с магнитом}} = 195,01\text{г}$$

Добавляют формованный катализатор КУ-2-23ФПП:

$$m_{\text{колб.с маг. с кат.}} = 198,68\text{г} \quad m_{\text{кат.}} = 198,68 - 195,01 = 3,67\text{г}$$

Затем отбирают 100мл раствора ТМК пипеткой на 50мл и добавляют в колбу:  $m_{\text{колб.с маг.с кат. с ТМК.}} = 284,94\text{г}$ .

При взвешиваниях колбу помещают на подставку:

$$m_{\text{подставки}} = 9,77\text{г}$$

Далее подготавливают установку к работе. Смазываем внутреннюю поверхность горла колбы вакуумной смазкой для герметичности и вставляем в неё обратный холодильник.

Включают магнитную мешалку так, чтобы раствор и гранулы катализаторов интенсивно перемешивались. Накрывают асбестовой тканью трехгорлую колбу и включают подогрев.

При достижении температуры реакционной смеси 55 °С начинают фиксировать её изменения во времени, результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Результаты наблюдения за изменением температуры во времени

t (время), мин	t (°С)	t (время), мин	t (°С)
9:40	59,5	10:00	78,9
9:45	67,6	10:05	78,6
9:50	75,4	10:10	78,6
9:55	78,7	10:15	78,9

Через 10 минут после начала кипения меняем колбу приёма воды и включаем секундомер, данный момент является началом проведения эксперимента.

Каждые 10 минут меняем колбы, взвешивая их как с водой, так и после выливания воды, чтобы учесть массу не вылитой воды, также фиксируем температуру при каждой смене колб, результаты записываем в таблицу 8.

Опыт проводим 130 минут при температуре воздуха в лаборатории 19 °С и атмосферном давлении 101,2 кПа по показаниям барометра.

Таблица 8 - Результаты проведения опыта и вычислений

№колбы и опыта	t (мин.)	m колб.своб. (г)	m колб.пуст (г)	m H <sub>2</sub> O (г)	t <sub>3</sub> (°C)
3.1	10	152,80	99,65	53,15	79,3
2.1	20	167,50	107,20	60,30	79,8
3.2	30	154,32	99,56	54,76	80,1
2.2	40	148,96	107,58	41,38	80,2
3.3	50	135,64	99,00	36,64	80,1
2.3	60	151,07	107,42	43,65	80,1
3.4	70	144,38	99,18	45,3	80,2
2.4	80	149,78	107,08	42,7	80,2
3.5	90	143,40	99,44	43,96	80,2
2.5	100	144,98	106,87	38,11	80,2
3.6	110	138,26	99,38	38,88	80,0
2.6	120	143,36	107,24	36,12	79,9
3.7	130	139,65	99,58	40,07	79,9

Масса воды, которая была вытеснена в первую колбу до нулевого момента, составила:  $m_{H_2O} = 305,42$  г.

Интенсивность парообразования азеотропа ТМК и воды определяют по количеству капель флегмы, возвращенной в раствор, за промежуток времени: 20 капель за 38,61с; 20 капель за 38,85с.

Фото физической модели установки представлено на рисунке 12.



Рисунок 12 – Установка для определения каталитической активности формованного катализатора

### 2.3.2 Обработка экспериментальных данных, расчёт концентрации ТМК

#### 2.3.2.1 Определение концентрации ТМК в исходной смеси в моль/л

Определим концентрацию ТМК в каждый момент. Для определения концентрации ТМК необходимо определить количество моль триметилкарбинола, которое прореагировало к моменту времени  $t$  и отнести это количество к объёму смеси.

Найдём начальную концентрацию триметилкарбинола и воды:

- состав азеотропа (65,92%масс – ТМК; 34,08%масс –  $H_2O$ );
- масса катализатора=3,67г;
- масса раствора азеотропа рассчитывается по формуле (8):

$$m = m_{\text{колб.с маг.с кат. с ТМК}} - m_{\text{колб.с маг. с кат.}} \quad (8)$$

Где  $m_{\text{колб.с маг.с кат. с ТМК}}$  – масса колбы с магнитом, с катализатором и ТМК;

$m_{\text{колб.с маг. с кат}}$  - масса колбы с магнитом и с катализатором.

Подставляем в формулу (8) значения:

$$m = 284,94 \text{ г} - 198,68 \text{ г} = 86,26 \text{ г}$$

Масса ТМК в г., рассчитывается по формуле (5):

$$m_{\text{ТМК}} = \frac{65,92 \cdot 86,26}{100} = 56,86 \text{ г}$$

Масса воды в г., по формуле (8):

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 86,26 - 56,86 = 29,40 \text{ г}$$

Концентрация ТМК рассчитывается по формуле (9):

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{m_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}} \cdot V_{\text{см}}} \quad (9)$$

где  $V_{\text{см}}$  - объем смеси, л.

Объем смеси находим по формуле (10):

$$V_{\text{см}} = V_{\text{ТМК}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{ТМК}}}{\rho^{80}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho^{80}} \quad (10)$$

Подставляем в формулу (10) значения:



$$V_{\text{см}} = \left( \frac{56,86}{0,72185} + \frac{29,40}{0,9718} \right) \frac{1}{1000} = 0,10902 \text{ л}$$

Подставим в формулу (9) наши значения:

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{56,86}{74,12 \cdot 0,10902} = 7,03664 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{29,40}{18,015 \cdot 0,10902} = 14,96948 \text{ моль/л}$$

$$n_{\text{ТМК(нач.)}} = \frac{56,86}{74,12} = 0,767134 \text{ моль}$$

### 2.3.2.2 Расчёт изменения концентрации ТМК во время проведения опыта

Концентрация триметилкарбинола определяется следующим соотношением (11):

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{n_{\text{ТМК}}}{V_{\text{см}}} \quad (11)$$

Количество моль прореагировавшего ТМК определяется как разность между его исходным количеством и количеством моль выделившегося изобутилена (12):

$$n_{\text{ТМК}} = n_{\text{ТМК}}^{\text{исх.}} - n_{\text{изобут.}} \quad (12)$$

Количество моль образовавшегося изобутилена определим, как отношение его объёма при нормальных условиях к объёму 1 моля газа при тех же условиях (13):

$$n_{\text{изобут.}} = \frac{V_{\text{изобут.н.у.}}}{22400} \quad (13)$$

Объём изобутилена находим из разности объёмов газа и воздуха при нормальных условиях (14):

$$V_{\text{изобут.н.у}} = V_{\text{газа н.у } i} - V_{\text{воздуха н.у}} \quad (14)$$

Найдем нормальный объём воздуха (15):

$$V_{\text{воздуха н.у}} = \frac{P_{\text{лаб.}} \cdot V_{\text{воздуха}} \cdot T_{\text{н}}}{T \cdot P_{\text{н}}} \quad (15)$$

$$V_{\text{воздуха н.у}} = \frac{P_{\text{лаб.}} \cdot 1103,8 \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб}}) \cdot 760}$$

Расчет объёма газа (смеси изобутилен – воздух) при нормальных условиях ведем по следующей формуле (16).

$$V_{\text{газа н.у } i} = \frac{P_{\text{газа.}} \cdot V_{\text{газа}} \cdot 273,15}{(273,15 + t_{\text{лаб}}) \cdot 760} \quad (16)$$

Объём газа в системе зависит от объёма вытесненной из газометра воды по следующему соотношению (17).

$$V_{\text{газа}} = 1103,8 - 285 + V_{\text{воды}} \quad (17)$$

Давление внутри системы в каждый момент времени найдем по следующей формуле (18):

$$P_{\text{газа.}} = P_{\text{лаб.}} \text{ (мм рт. ст.)} + 10,43 \text{ мм рт. ст.} + 0.003365 \cdot V_{\text{воды}, i} \quad (18)$$

где  $P_{\text{лаб.}} = 769,492$  мм рт.ст

Подставим в формулу 18 значения:

$$P_0 = 759,062 + 10,43 + 0,00337 \cdot 305,42 = 770,521 \text{ мм рт.ст.}$$

Аналогичным путём рассчитываем давление в каждый момент времени  $t$ .

Проведём расчёт давления в системе по формуле 18 в нулевой момент и через каждые 10 минут в последующем (Таблица 9).

Таблица 9 - Результаты расчета давление в каждый момент реакции

$P_{\text{газа}}$ мм рт.ст	$P_{\text{лаб.}}$ мм рт.ст	$V_{\text{воды,}}$ $\text{м}^3$	$P_{\text{газа}}$ мм рт.ст
$P_0$	759,062	305,42	770,522
$P_1$	769,492	358,57	770,701
$P_2$	769,492	418,87	770,904
$P_3$	769,492	473,63	771,089
$P_4$	769,492	515,01	771,228
$P_5$	769,492	551,65	771,351
$P_6$	769,492	595,30	771,499
$P_7$	769,492	640,60	771,651
$P_8$	769,492	683,30	771,795
$P_9$	769,492	727,26	771,943
$P_{10}$	769,492	765,37	772,072
$P_{11}$	769,492	804,25	772,203
$P_{12}$	769,492	840,37	772,324
$P_{13}$	769,492	880,44	772,460

Рассчитаем объём газа в каждый момент времени по формуле:

$$V_{\text{газа}} = V_{\text{воздуха}} - V_{\text{пара}} + V_{\text{воды}} \quad (19)$$

где  $V_{\text{воздуха}} = 1103,8 \text{ мл}$ ;

$$V_{\text{пара}} = 285 \text{ мл};$$

$V_{\text{воды}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$  в каждый момент времени. ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  будем считать равной  $1 \text{ г/см}^3$ ).

Подставим в формулу 19 значения:

$$V_{\text{газ}} = 1103,8 - 285 + 305,42 = 1124,22 \text{ мл}$$

Результаты расчета сведем в таблицу 10.

Таблица 10 - Результаты расчета для каждой пробы объём

Обозначения	Vводы, мл	Vгаза, мл
V <sub>0</sub>	305,42	1124,22
V <sub>1</sub>	358,57	1177,37
V <sub>2</sub>	418,87	1237,67
V <sub>3</sub>	473,63	1292,43
V <sub>4</sub>	515,01	1333,81
V <sub>5</sub>	551,65	1370,45
V <sub>6</sub>	595,30	1414,1
V <sub>7</sub>	640,60	1459,4
V <sub>8</sub>	683,30	1502,1
V <sub>9</sub>	727,26	1546,06
V <sub>10</sub>	765,37	1584,17
V <sub>11</sub>	804,25	1623,05
V <sub>12</sub>	840,37	1659,17
V <sub>13</sub>	880,44	1699,24

Рассчитываем нормальный объём в каждый момент реакции и перед началом реакции по формуле (20) и сведем полученные результаты в таблицу 11:

$$V_{\text{н до реакции}} = \frac{P_{\text{сист.}} \cdot V_{\text{воздуха}} \cdot m}{T \cdot P_{\text{н}}} \quad (20)$$

где  $V_{\text{н до реакции}}$  – нормальный объём перед началом реакции.

Подставим в формулу 20 значения:

$$V_{\text{н до реакции}} = \frac{759,062 \cdot 1103,8 \cdot 273,15}{(19 + 273,15) \cdot 760} = 1030,741 \text{ мл}$$

Рассчитываем нормальный объём в каждый момент реакции по формуле (21) и сведем полученные результаты в таблицу 11:

$$V_{\text{нр}} = P_{\text{газа}} \cdot V \cdot 0,001226 \quad (21)$$

$$V_{\text{нр}} = 770,522 \cdot 1124,22 \cdot 0,001226 = 1062,01 \text{ мл}$$

Таблица 11 - Результаты расчета нормальный объём в каждый момент реакции

Обозначения	$P_{\text{газа}}$ мм рт.ст	$V$ , мл	Нормальный объём в каждый момент реакции, $V_{\text{н,газа}}$ , мл
$V_0$	770,522	1124,22	1062,01
$V_1$	770,701	1177,37	1112,47
$V_2$	770,904	1237,67	1169,76
$V_3$	771,089	1292,43	1221,80
$V_4$	771,228	1333,81	1261,15
$V_5$	771,351	1370,45	1296,00
$V_6$	771,499	1414,1	1337,54
$V_7$	771,651	1459,4	1380,66
$V_8$	771,795	1502,1	1421,32
$V_9$	771,943	1546,06	1463,20
$V_{10}$	772,072	1584,17	1499,51
$V_{11}$	772,203	1623,05	1536,57
$V_{12}$	772,324	1659,17	1571,02
$V_{13}$	772,460	1699,24	1609,24

Далее найдём объём изобутилена при нормальных условиях (22) и количество моль выделившегося изобутилена (23):

$$V_{\text{изобут.}} = V_{\text{н.газа}} - V_{\text{н}}, \quad (22)$$

$$n_{\text{изобут.}} = \frac{V_{\text{изобут.}}}{22400} \quad (23)$$

Найдём количество моль ТМК, которое прореагировало по формуле (24):

$$n_{\text{ТМК(прореаг.)}} = n_{\text{ТМК(нач.)}} - n_{\text{изобут.}}, \quad (24)$$

Затем найдём концентрацию ТМК (25):

$$C'_{\text{ТМК}} = \frac{n_{\text{ТМК(прореаг.)}}}{V_{\text{см}}} \quad (25)$$

Находим концентрацию ТБС для каждой пробы по формуле (26) и сводим результаты в таблицы 12-13:

$$C'_{ТМК} = \frac{0,767134 - \frac{V_{н,газа} - 1031,29}{22400}}{0,10902} \quad (26)$$

Таблица 12 - Результаты расчета концентрации ТБС для каждой пробы

Обозначение	V <sub>н,газа</sub> , мл	C' <sub>ТБС</sub> , моль/л
C' <sub>ТБС 0</sub>	1051,417	7,023907
C' <sub>ТБС 1</sub>	1090,978	7,003242
C' <sub>ТБС 2</sub>	1138,057	6,979785
C' <sub>ТБС 3</sub>	1183,459	6,958472
C' <sub>ТБС 4</sub>	1223,611	6,942361
C' <sub>ТБС 5</sub>	1261,217	6,928090
C' <sub>ТБС 6</sub>	1295,592	6,911083
C' <sub>ТБС 7</sub>	1329,317	6,893426
C' <sub>ТБС 8</sub>	1358,971	6,876776
C' <sub>ТБС 9</sub>	1393,720	6,859628
C' <sub>ТБС 10</sub>	1422,723	6,844757
C' <sub>ТБС 11</sub>	1457,931	6,829581
C' <sub>ТБС 12</sub>	1492,645	6,815477
C' <sub>ТБС 13</sub>	1522,993	6,799826

Таблица 13 - Результаты расчета (Опыт 1)

Время, мин	Масса воды, г	P <sub>газа</sub> , мм рт.ст.	V <sub>газа</sub> , мл	V <sub>газану</sub> , мл	C <sub>ТМК</sub> , моль/л	ln (C <sub>ТМК</sub> )
0	305,42	770,522	1124,22	1062,01	7,023907	1,949320
10	358,57	770,701	1177,37	1112,47	7,003242	1,946373
20	418,87	770,904	1237,67	1169,76	6,979785	1,943018
30	473,63	771,089	1292,43	1221,80	6,958472	1,939960
40	515,01	771,228	1333,81	1261,15	6,942361	1,937642
50	551,65	771,351	1370,45	1296,00	6,928090	1,935584
60	595,3	771,499	1414,1	1337,54	6,911083	1,933126
70	640,6	771,651	1459,4	1380,66	6,893426	1,930568
80	683,3	771,795	1502,1	1421,32	6,876776	1,928150
90	727,26	771,943	1546,06	1463,20	6,859628	1,925653
100	765,37	772,072	1584,17	1499,51	6,844757	1,923483
110	804,25	772,203	1623,05	1536,57	6,829581	1,921263
120	840,37	772,324	1659,17	1571,02	6,815477	1,919196
130	880,44	772,460	1699,24	1609,24	6,799826	1,916897

В данном опыте использовали четыре гранулы формованного катализатора КУ-2-23ФПП, которые представляют собой цилиндры длиной 13 мм и диаметром 9,2 мм, вес четырёх гранул составлял 1,2582 г на сухой вес, полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) равна 2,72 мл моль/г сухого катализатора, определение значения ПСОЕ проводили по методике в разделе 2.2.

В дальнейшем рассматривали влияние размера гранул катализатора (удельной внешней поверхности) на каталитическую активность катализатора.

Третий опыт проводили с катализатором после второго опыта, но каждый диск разрезали на две части. Второй и третий опыты проводились аналогично первому, который описан подробно выше.

Экспериментальные результаты концентрации второго и третьего опытов в таблицах 14 и 15.

Таблица 14 - Результаты расчета (Опыт 2)

Время, мин	Масса воды, г	$P_{\text{газ}}$ , мм рт.ст.	$V_{\text{газ}}$ , мл	$C_{\text{ТМК}}$ , моль/л	$\ln(C_{\text{ТМК}})$
0	289,95	773,470	1108,75	7,0285916	1,9499863
10	331,48	773,610	1150,28	7,0122735	1,9476620
20	380,86	773,776	1199,66	6,9928543	1,9448888
30	428,46	773,937	1247,26	6,9741268	1,9422071
40	470,54	774,079	1289,34	6,9575648	1,9398295
50	509,94	774,211	1328,74	6,9420531	1,9375976
60	545,94	774,333	1364,74	6,9278740	1,9355530
70	581,25	774,452	1400,05	6,9139631	1,9335430
80	612,29	774,556	1431,09	6,9017313	1,9317723
90	648,65	774,679	1467,45	6,8873980	1,9296934
100	678,99	774,781	1497,79	6,8754348	1,9279549
110	715,81	774,905	1534,61	6,8609122	1,9258404
120	752,10	775,028	1570,90	6,8465933	1,9237512
130	783,82	115,134	1602,62	6,8340753	1,9219212

Таблица 15 - Результаты расчета (Опыт 3)

Время, мин	Масса воды, г	P <sub>газа</sub> , мм рт.ст.	V <sub>газа</sub> , мл	V <sub>газан.у.</sub> , мл	C <sub>ТМК</sub> , моль/л	lnC <sub>ТМК</sub>
0	282,56	767,819	1101,36	1036,76	7,032755	1,950578
10	336,11	768,000	1154,91	1087,43	7,011856	1,947602
20	389,51	768,180	1208,31	1137,97	6,991006	1,944625
30	439,28	768,348	1258,08	1185,10	6,971565	1,941840
40	491,37	768,523	1310,17	1234,45	6,951208	1,938916
50	539,03	768,684	1357,83	1279,63	6,932575	1,936231
60	583,36	768,833	1402,16	1321,66	6,915236	1,933727
70	631,12	768,994	1449,92	1366,97	6,896549	1,931021
80	677,16	769,149	1495,96	1410,66	6,878527	1,928405
90	726,61	769,316	1545,41	1457,60	6,859162	1,925585
100	774,8	769,478	1593,6	1503,37	6,840283	1,922829
110	809,02	769,594	1627,82	1535,88	6,826872	1,920867
120	851,58	769,737	1670,38	1576,33	6,810187	1,918420
130	908,54	769,929	1727,34	1630,49	6,787846	1,915134
140	961,6	770,108	1780,4	1680,97	6,767026	1,912062
150	1005,43	770,256	1824,23	1722,68	6,749820	1,909516
160	1061,98	770,446	1880,78	1776,52	6,727611	1,906220
170	1109,38	770,606	1928,18	1821,67	6,708987	1,903448

## 2.4 Расчет константы скорости реакции

Уравнение скорости реакции дегидратации ТМК можно представить следующим образом (27):

$$r = \frac{dC_{\text{изобут.}}}{d\tau} = -\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{ТМК}} \cdot C_{\text{кат.}} \quad (27)$$

Так как концентрация катализатора постоянна, объединим её с константой скорости k в одну константу (28):

$$-\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = k' \cdot C_{\text{ТМК}} \quad (28)$$

Проинтегрируем (28) и получим следующие уравнения (29-31):



$$\ln(C^0_{TMK}) - \ln(C_{TMK}) = k't, \quad (29)$$

$$\ln\left(\frac{C^0_{TMK}}{C_{TMK}}\right) = k't, \quad (30)$$

$$C_{TMK} = C^0_{TMK} \cdot \exp(-k't). \quad (31)$$

Константа скорости реакции дегидратации рассчитывается по следующему уравнению (32):

$$k = -\frac{k'}{C_{кат.}} \quad (32)$$

Концентрацию катализатора найдем следующим образом (33):

$$C_{кат} = \frac{m_{кат} \cdot ПСОЕ}{V_{см.}} \quad (33)$$

где  $m_{кат}$  – загрузка катализатора, г;

ПСОЕ – мг.экв/г;

$V_{см.}$  – объём смеси, л.

График зависимости времени от логарифма концентрации представлен на рисунке 13. Как видно из уравнения 28 в координатах  $\ln C_{TMK} - t_{время}$  все точки должны укладываться на прямую. График изменения логарифма концентрации ко времени представлен на рисунке 13. Видно, что все точки после 40 минут проведения опыта (устанавливается стабильный режим) хорошо укладываются на прямую.

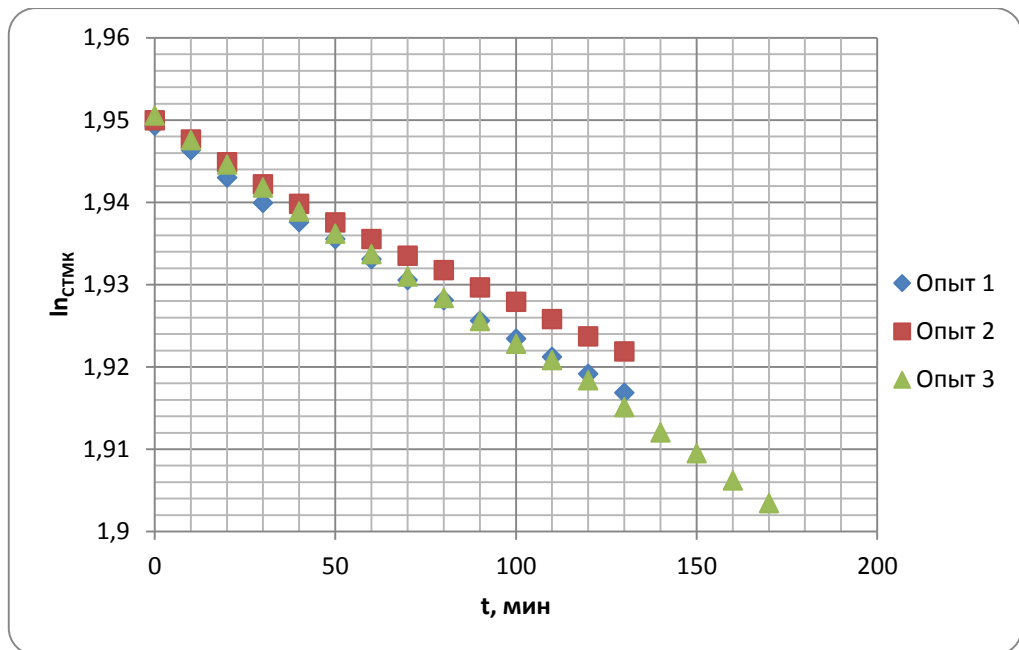


Рисунок 13 – График изменения логарифма концентрации по времени

По уравнению 30 проведена обработка экспериментальных данных и рассчитаны константы скорости реакции, которые приведены в таблице 16. График зависимости константы катализатора от общей поверхности катализатора представлен на рисунке 14. В этой же таблице показана внешняя поверхность гранул катализатора, расчёт производился следующим образом (34):

$$S_{\text{гранул}} = P_d \cdot e \cdot \pi \quad (34)$$

где  $e$  - длина гранул, 13 мм;

$d$  - диаметр гранул, 9,2 мм.

$$S_{\text{гранул}} = 1,3 \cdot 0,92 \cdot 3,14 = 3,755 \text{ см}^2$$

Умножаем  $S$  на 4 гранулы для нахождения поверхности цилиндра (35):

$$P_c = S_{\text{гранул}} \cdot 4 \quad (35)$$

Подставим в формулу 35 значения:

$$P_{ц} = 3,755 \cdot 4 = 15,022 \text{ см}^2$$

Далее рассчитаем боковую поверхность, которая состоит из поверхности торцов:

Разрезали гранулы на 2 части.

$$P_{б} = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \quad (36)$$

Подставим в формулу 36 значения:

$$P_{б} = \frac{0,92^2 \cdot 3,14}{4} = 0,664 \text{ см}^2$$

В каждой разрезанной грануле 2 торца, следовательно, умножаем поверхность торцов и получаем 5,315 см<sup>2</sup>.

Считаем общую поверхность (37):

$$P_{общая} = P_{ц} + P_{б} \quad (37)$$

Подставляем в формулу 37 значения:

$$P_{общая} = 15,022 + 5,315 = 20,337 \text{ см}^2$$

Разрезали гранулы ещё на 3 части, считали аналогичным образом и получили  $P_{общая} = 30,958 \text{ см}^2$ .

Разрезали гранулы еще на 2 части, считали аналогичным образом и получили  $P_{общая} = 46,894 \text{ см}^2$ .

Таблица 16 - Результаты расчета констант скорости реакции

№ опыта	Константа	Общая поверхность
1	0,006237	20,337
2	0,007394	30,958
3	0,009609	46,894

На рисунке 14 представлен график зависимости константы катализатора от общей поверхности катализатора.

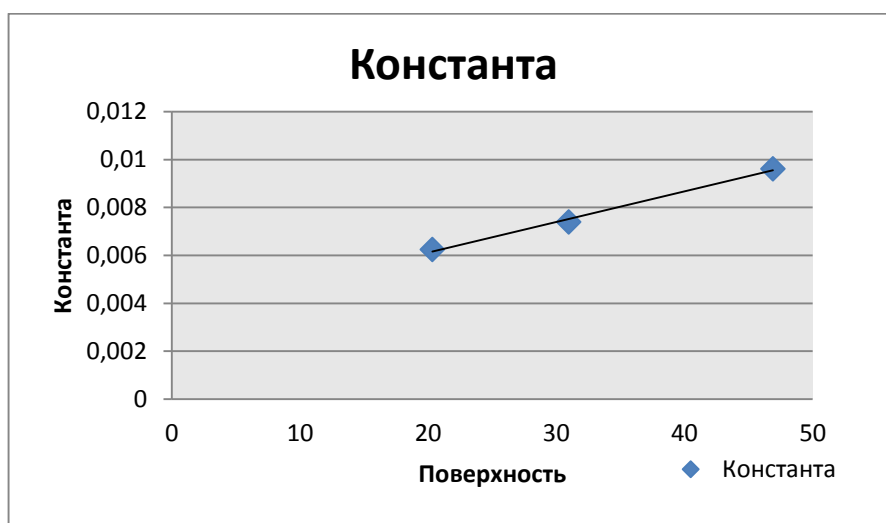


Рисунок 14 - Зависимость константы катализатора от общей поверхности катализатора

По графику 14 видно, что константа скорости повышается с увеличением поверхности гранул катализатора.

На основании проведённых экспериментов можно сделать вывод, что при использовании формованного катализатора в виде гранул достаточно большого размера (13мм) большое влияние на активность оказывает внутридиффузионное торможение. Чем больше расстояние от внешней поверхности, тем меньше скорость реакции.

Для увеличения активности катализатора необходимо уменьшить размер гранул и тем самым увеличить удельную внешнюю поверхность катализатора.

### 3 Расчет материального баланса

#### 3.1 Технологический расчёт реактора дегидратации ТМС

Для непрерывного реактора идеального смешения уравнение материального баланса можно записывать в следующем виде (38):

$$F_{\text{ТМК}}^0 - F_{\text{ТМК}} = V_{p.c} \cdot |r_{\text{ТМК}}|, \quad (38)$$

где  $F_{\text{ТМК}}^0$  - поток ТМК в реактор, моль/мин;

$F_{\text{ТМК}}$  - поток ТМК из реактора, моль/мин;

$V_{p.c}$  - объём смеси в жидкой фазе, л;

$r_{(\text{ТМК})}$  - скорость реакции разложения ТМК, моль/мин·л.

Поскольку из реактора выходят потоки изобутилена и воды, содержащие незначительное количество ТМК и которыми можно пренебречь, то  $F_{(\text{ТМК})}$  равно нулю, в этом случае (39):

$$F_{\text{ТМК}}^0 = V_{p.c} \cdot |r_{\text{ТМК}}|, \quad (39)$$

Скорость реакции дегидратации триметилкарбинола описывается следующим математическим уравнением (40):

$$r_{\text{ТМК}} = -k \cdot C_{\text{катализатора}} \cdot C_{\text{ТМК}} \quad (40)$$

После подстановки скорости реакции в уравнение материального баланса получим (41):

$$F_{\text{ТМК}}^0 = V_{p.c} \cdot k \cdot C_{\text{катализатора}} \cdot C_{\text{ТМК}} \quad (41)$$

Для расчета количества разложившегося триметилкарбинола необходимо знать объём реакционной смеси, константу скорости реакции при заданной температуре, концентрацию катализатора в реакционной зоне и концентрацию триметилкарбинола в реакционной смеси.

Проведём расчет производительности реактора для температуры 80°C.

Исходные данные для расчёта;

- масса загруженного катализатора 13000 кг;
- катализатор в товарной форме содержит 27,1 % масс воды;
- насыпная плотность катализатора составляет 0,435 г/мл или 0,435 кг/л;
- ПСОЕ катализатора составляет 2,92 ммоль/г или 2,92 моль/кг сухого катализатора;
- константа скорости реакции равна 0,009609 л/моль мин;
- концентрация ТМК в реакционной смеси составляет 70 % масс.

### 3.1.1 Рассчитаем объём реакционной смеси

Чтобы найти объём катализатора, необходимо массу сухого катализатора разделить на плотность матрицы катализатора (42):

$$V_{\text{катализатора}} = \frac{m_{\text{с.катализатора}}}{\rho_{\text{мат.кат}}} \quad (42)$$

где  $\rho_{\text{мат.кат}}$  – плотность матрицы катализатора составляет 1,28 кг/л;

$m_{\text{с.катализатора}}$  - масса сухого катализатора, кг.

Находим массу сухого катализатора (43):

$$m_{\text{с.катализатора}} = \frac{m_{\text{з.катализатора}} \cdot (100\% - 27,1\%)}{100} \quad (43)$$

где  $m_{\text{з.катализатор}}$  - масса загруженного катализатора.

Подставим в формулу (43) значения:

$$m_{\text{с.катализатора}} = \frac{13000 \cdot (100 - 27,1)}{100} = 9477 \text{ кг}$$

Объём равен катализатора (42):

$$V_{\text{катализатора}} = \frac{9477 \text{ кг}}{1,28 \text{ кг/л}} = 7403,91 \text{ л}$$

Найдём объём реакционной зоны (44):

$$V_{\text{р.з}} = \frac{m_{\text{з.катализатора}}}{\rho_{\text{насыпная}}} \quad (44)$$

Где  $\rho_{\text{насыпная}}$  – плотность насыпная.

Подставим в формулу (44) значения:

$$V_{\text{р.з.}} = \frac{13000 \text{ кг}}{0,435 \text{ кг/л}} = 29885,06 \text{ л}$$

Далее найдём объём реакционной смеси по формуле (45):

$$V_{\text{р.с.}} = V_{\text{р.з.}} - V_{\text{катализатора}}$$

Подставим в формулу (45) наши значения:

$$V_{\text{р.с.}} = 29885,06 - 7403,91 = 22481,15 \text{ л}$$

### 3.1.2 Расчет концентрации триметилкарбинола в реакционной смеси

«В реакционной смеси концентрация триметилкарбинола составляет 70 % масс (опытные данные).

Для расчета концентрации ТМК требуется количество молей разделить на объём реакционной смеси (46):

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{n_{\text{ТМК}}}{V_{\text{р.с.}}} \quad (46)$$

Количество молей ТМК можем найти, разделив массу ТМК на молекулярную массу ТМК (47):

$$n_{\text{ТМК}} = \frac{m_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}}} \quad (47)$$

Чтобы найти массу ТМК, нужно умножить массу реакционной смеси на концентрацию ТМК (48):

$$m_{\text{ТМК}} = m_{\text{р.с.}} \cdot C_{\text{ТМК}} \quad (48)$$

Чтобы найти массу реакционной смеси, нужно объём реакционной смеси умножить на плотность реакционной смеси» [4] (49):

$$m_{\text{р.с.}} = V_{\text{р.с.}} \cdot \rho_{\text{р.с.}} \quad (49)$$

где  $\rho_{\text{р.с.}}$  - плотность реакционной смеси.

### 3.1.3 Плотность реакционной смеси при температуре 80°

Плотность смеси найдем из следующего соотношения (50):

$$\frac{1}{\rho_{\text{смеси}}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{x_{\text{ТМК}}}{\rho_{\text{ТМК}}} \quad (50)$$



ГДЕ  $X_{H_2O}$  – МАССОВАЯ ДОЛЯ ВОДЫ;

$\rho_{H_2O}$  – ПЛОТНОСТЬ ВОДЫ,  $\rho_{H_2O \text{ при } 80^\circ C} = 0,9718 \text{ кг/л}$ ;

$X_{ТМК}$  – МАССОВАЯ ДОЛЯ ТМК;

$\rho_{ТМК}$  – ПЛОТНОСТЬ ТМК,  $\rho_{ТМК \text{ при } 80^\circ C} = 0,72185 \text{ кг/л}$ .

$$\rho_{\text{смеси}} = 0,78$$

### 3.1.4 Расчет концентрации ТМК при = 80°C

Расчет концентрации ТМК при = 80°C ведется по формуле (51):

$$C_{ТМК} = \frac{V_{p.c.} \cdot \rho_{\text{смеси}} \cdot C_{ТМК \% \text{ масс}} \cdot 1000}{M.M._{ТМК} \cdot V_{p.c.} \cdot 100} \quad (50)$$

Подставим в формулу (51) значения:

$$C_{ТМК} = \frac{22481,15 \text{ л} \cdot 0,78 \text{ кг/л} \cdot 70\% \cdot 1000}{74,1 \text{ г/моль} \cdot 22481,15 \text{ л} \cdot 100} = 7,39 \text{ моль/л}$$
$$C_{ТМК 80^\circ C} = 7,39 \text{ моль/л}$$

### 3.1.5 Расчет количества молей прореагировавшего ТМК

Расчет количества молей прореагировавшего ТМК ведется по формуле (52):

$$F_{ТМК^0} = V_{p.c.} \cdot k \cdot C_{\text{катализатора}} \cdot C_{ТМК F} \quad (52)$$

Подставим в формулу (52) значения:

$$F_{ТМК^0} = 1969,57 \text{ м/мин}$$

В час будет в 60 раз больше, соответственно можем разложить ТМК и  $H_2O$  118,17 кмоль/час.

Проведем расчет получения количества изобутилена и ТМК в час: умножаем на молекулярную массу изобутилена 56 г/моль и получаем 6617,75 кмоль/час изобутилена. Умножаем на молекулярную массу ТМК 74,1 г/моль и получаем 8744,89 кмоль/час ТМК.

Далее делим на массу катализатора и получаем производительность: производительность изобутилена будет равна 0,698 кг на кг катализатора.

Если будем проводить процесс дегидратации ТМК в жидкой фазе и уменьшим диаметр гранул катализатора в 2 раза, то увеличим производительность в 2,69 раза.

### **3.2 Материальный баланс процесса дегидратации триметилкарбинола на предприятии ООО«Тольяттикаучук»**

Исходные данные для расчёта материального баланса: в реактор подают 4000 кг/ч раствора ТМК, в котором 85% - ТМК и 15% воды (1 поток на рисунке 15). ТМК распадается на изобутилен и воду, вода далее уходит. Изобутилен идёт далее вместе с 4000 кг/ч раствором ТМК, в котором 70% - ТМК и 30% - воды (2 поток). ТМК и вода в потоке с изобутеленом конденсируются и возвращаются в реактор (4 поток). Отмытый от ТМК изобутилен-сырец поступает через газосепаратор компрессорного отделения на компримирование (3 поток). Вода выделяется в нижней ректификационной зоне аппарата (5 поток).

Для расчета материального баланса процесса дегидратации триметилкарбинола составим схему материальных потоков (рисунок 15).

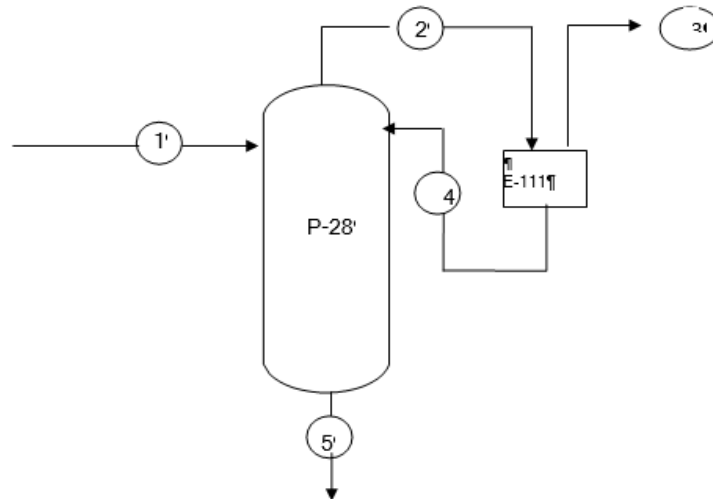


Рисунок 15- Схема материальных потоков процесса дегидратации триметилкарбинола

Расчёт материальных потоков (53):

$$G_{\text{ТМК}}^0 = \frac{G_p \cdot 85\%}{100\%} \quad (53)$$

где  $G_p$  – количество подаваемого раствора, 4000 кг/ч.

Расчёт материальных потоков по формуле (53) равен:

$$G_{\text{ТМК}}^0 = 3400 \text{ кг/ч}$$

Расчёт материальных потоков воды (54):

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{G_p \cdot 15\%}{100\%} \quad (54)$$

Расчёт материальных потоков воды по формуле (54) равен:

$$G_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 600 \text{ кг/ч}$$

Расчёт прореагировавшего вещества по формуле (55):

$$F_{\text{ТМК}}^0 = \frac{G_{\text{ТМК}}^0 \cdot 1000}{M_{\text{ТМК}}} \quad (55)$$

где  $M_{\text{ТМК}}$  - молярная масса ТМК;

$F$  – количество прореагировавшего вещества, моль.

Расчёт прореагировавшего вещества по формуле (55) равен:

$$F_{\text{ТМК}}^0 = \frac{3400 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000 \frac{\text{ч}}{\text{кг}}}{74,122 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 45870,3 \text{ моль/ч}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \frac{600 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000 \frac{\text{ч}}{\text{кг}}}{18,015 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 33305,6 \text{ моль/ч}$$

Поток ТМК разлагается полностью, следовательно, получается одинаковый мольный поток у ТМК,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $i\text{-C}_4\text{H}_8$ .

$$F_{\text{ТМК}}^0 = F_{\text{H}_2\text{O}}^0 = F_{i\text{-C}_4\text{H}_8}^0 = 45870,3 \text{ моль/ч}$$

Рассчитываем количество раствора по формуле (56):

$$G_{\text{C}_4\text{H}_8}^{\text{R}} = F_{\text{C}_4\text{H}_8}^{\text{R}} \cdot M_{\text{C}_4\text{H}_8}, \quad (56)$$

где  $G^{\text{R}}$ -количество раствора, кг/ч

$M$ - молярная масса, г/моль

$$G_{i\text{-C}_4\text{H}_8}^{\text{R}} = 45870,3 \text{ моль/ч} \cdot 56,11 \text{ г/моль} = 2573782,53 \text{ г/ч}$$

Переводим в кг/ч

$$G_{\text{C}_4\text{H}_8}^{\text{R}} = \frac{2573782,53}{1000 \frac{\text{г}}{\text{кг}}} = 2573,78 \text{ кг/ч}$$

Рассчитываем количество воды по формуле (57):

$$G_{H_2O}^R = F_{H_2O}^0 \cdot M_{H_2O}, \quad (57)$$

$$G_{H_2O}^R = 45870,3 \text{ моль/ч} \cdot 18,015 \text{ г/моль} = 826353,45 \text{ г/ч}$$

Переводим в кг/ч

$$G_{C_4H_8}^R = \frac{826353,45}{1000 \frac{\text{г}}{\text{кг}}} = 826,35 \text{ кг/ч}$$

Изобутилен, который выделился из раствора ТМК в виде газового потока, выводится из верхней части реактора и подается в холодильник. Вместе с тем летят 4000 кг/ч паров (ТМК и вода), где ТМК – 70%; H<sub>2</sub>O – 30%.

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{G_{\text{паров}} \cdot 70\%}{100\%}, \quad (58)$$

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{4000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 70\%}{100\%} = 2800 \text{ кг/ч}$$

$$G_{H_2O} = \frac{G_{\text{паров}} \cdot 30\%}{100\%}, \quad (59)$$

$$G_{H_2O} = \frac{4000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 30\%}{100\%} = 1200 \text{ кг/ч}$$

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{G_{\text{ТМК}} \cdot 1000}{M_{\text{ТМК}}}, \quad (60)$$

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{2800 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000}{74,122 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 37775,6 \text{ моль/ч}$$

$$F_{H_2O} = \frac{G_{H_2O} \cdot 1000}{M_{H_2O}}, \quad (61)$$

$$F_{H_2O} = \frac{1200 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000}{18,015 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 66611,2 \text{ моль/ч}$$

### 3.3 Материальный баланс процесса дегидратации триметилкарбинола с полученными расчётными данными

Исходные данные для расчёта материального баланса: в реактор подают 8744,89 кг/ч раствора ТМК, в котором 85% - ТМК и 15% воды. ТМК распадается на изобутилен и воду, вода далее уходит. Изобутилен идёт далее вместе с 4000 кг/ч раствором ТМК, в котором 70% - ТМК и 30% - воды. ТМК и вода в потоке с изобутеленом конденсируются и возвращаются в реактор. Вода выделяется в нижней ректификационной зоне аппарата. Расчеты для второго потока ведутся по формулам: 53-55:

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{8744,89 \cdot 85\%}{100\%} = 7433,16 \text{ кг/ч}$$

$$G^0_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8744,89 \cdot 15\%}{100\%} = 1311,73 \text{ кг/ч}$$

$$F^0_{\text{ТМК}} = \frac{7433,16 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000 \frac{\text{ч}}{\text{кг}}}{74,122 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 100282,9 \text{ моль/ч}$$

$$F^0_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1311,73 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000 \frac{\text{ч}}{\text{кг}}}{18,015 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 72813,2 \text{ моль/ч}$$

Поток ТМК разлагается полностью, следовательно, получается одинаковый мольный поток у ТМК, H<sub>2</sub>O и i-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. Для второго потока расчеты велись по формулам: 56-61.

$$F^0_{\text{ТМК}} = F^0_{\text{H}_2\text{O}} = F^0_{\text{C}_4\text{H}_8} = 100282,9 \text{ моль/ч}$$

$$G^R_{\text{C}_4\text{H}_8} = 100282,9 \text{ моль/ч} \cdot 56,11 \text{ г/моль} = 5626873,52 \text{ г/ч}$$

$$G^R_{\text{C}_4\text{H}_8} = \frac{5626873,52}{1000 \frac{\text{г}}{\text{кг}}} = 5626,9 \text{ кг/ч}$$

$$G^R_{\text{H}_2\text{O}} = 72813,2 \text{ моль/ч} \cdot 18,015 \text{ г/моль} = 1311729,8 \text{ г/ч}$$

$$G^R_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1311729,8}{1000 \frac{\text{г}}{\text{кг}}} = 1311,73 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{ТМК}} = \frac{4000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 70\%}{100\%} = 2800 \text{ кг/ч}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4000 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 30\%}{100\%} = 1200 \text{ кг/ч}$$

$$F_{\text{ТМК}} = \frac{2800 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000}{74,122 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 37775,6 \text{ моль/ч}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1200 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} \cdot 1000}{18,015 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 66611,2 \text{ моль/ч}$$

Расчеты материальных балансов сведены в таблицы 17-18.

Таблица 17 - Материальный баланс реакторного блока при проектной мощности установки по изобутилену 40тыс тонн в год

Потоки	Ед.измерения	Наименование компонентов			
		ТМК	H <sub>2</sub> O	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Σ
1	Кг/ч	3400	600	-	4000
	% масс.	85	15	-	100
2	Кг/ч	2800	1200	2573,78	6573,78
	% масс.	33	14	53	100
3	Кг/ч	-	-	2573,78	2573,78
	% масс.	-	-	100	100
4	Кг/ч	2800	1200	-	4000
	% масс.	70	30	-	100
5	Кг/ч	-	1800	-	1800
	% масс.	-	100	-	100

Таблица 18 - Материальный баланс реакторного блока при предложенной мощности установки по изобутилену

Потоки	Ед.измерения	Наименование компонентов			
		ТМК	H <sub>2</sub> O	i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Σ
1	Кг/ч	7433,16	1311,73	-	8744,89

Продолжение таблицы 18

	% масс.	85	15	-	100
2	Кг/ч	2800	1200	5626,9	9626,9
	% масс.	33	14	53	100
3	Кг/ч	-	-	5626,9	5626,9
	% масс.	-	-	100	100
4	Кг/ч	2800	1200	-	4000
	% масс.	70	30	-	100
5	Кг/ч	-	2511,73	-	2511,73
	% масс.	-	100	-	100

Проведён расчёт материального баланса реакторного блока при проектной мощности установки по изобутилену 40тыс тонн в год,

На основании проведённых экспериментов в работе можно сделать вывод, что при использовании формованного катализатора в виде гранул достаточно большого размера (13 мм) большое влияние на активность оказывает внутридиффузионное торможение. Чем больше расстояние от внешней поверхности, тем меньше скорость реакции.

Для увеличения активности катализатора необходимо уменьшить размер гранул и тем самым увеличить удельную внешнюю поверхность катализатора.

Если будем проводить процесс дегидратации ТМК в жидкой фазе и уменьшим диаметр гранул катализатора в два раза, то увеличим производительность в 2,69 раза. Таким образом, предложен вариант изменения размера гранул катализатора и увеличения активной поверхности катализатора для проведения реакции в реакторе в процессе дегидратации ТБС.

Проведен расчёт производительности реактора с дальнейшим улучшением его производительности.



## Заключение

Проведён анализ научно-технической и патентной литературы по технологии получения чистого изобутилена, в частности дегидратации ТБС с использованием сульфокатионитных катализаторов. Тщательно изучен механизм реакции, рассматриваемой схемы, рассмотрены все его стадии, используемый катализатор и условия для благоприятного протекания реакции.

Изучен механизм дегидратации ТБС на ООО«Тольяттикаучук», проведен расчёт материального баланса реакторного блока, определена активность катализатора на основе

Определены физико-химические свойства формованного катализатора КУ-2-23ФПП, а именно полная статическая обменная ёмкость и размер гранул в набухаемом состоянии.

Проведены лабораторные исследования активности формованного катализатора в зависимости от размера гранул (удельной внешней поверхности).

Рассчитаны константы скорости реакции и показано, что повышение удельной внешней поверхности в 2,3 раза ведёт к увеличению значения константы в 1,55 раза.

Проведен расчёт производственного реактора с улучшением производительности, дегидратации ТБС (трет-бутилового спирта) при проведении процесса в жидкой фазе и использованием катализатора с меньшим в два раза диаметром. Показано, что при этом производительность реакторного блока повышается в 2,69 раза.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Бурмистров Д. А. Численное моделирование реакционно-ректификационного процесса дегидратации трет-бутилового спирта в среде Chemcad / Д. А. Бурмистров, М. И. Фарахов, Ф. А. Байгузин, В. А. Кузнецов // Вестник технологического университета. – 2018. – т.21. – №6. – С. 113-117.
2. Бурмистров Д.А. Интенсификация процесса выделения изобутилена полимеризационной чистоты дегидратацией трет-бутилового спирта / Д.А. Бурмистров, Ф.А. Байгузин, М.П. Филина // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 556 с.
3. Бурмистров Д.А. Интенсификация процесса получения изобутилена каталитическим разложением ТБС/ Бурмистров Д.А. Фарахов М.И., Диссертация.2019. – 129 с.
4. Бурмистров Д.А., Байгузин Ф.А., Раков А.В., Ирдинкин С.А. Исследование процесса дегидратации трет-бутилового спирта на сульфокатионитных катализаторах в условиях прямоточного течения жидкой и паровой фаз // Катализ в промышленности. – 2017. – т.17. – №3. – С. 252-257.
5. Корнев К.Д., Заворотный В.А., Белов П.С., Капустин П.П. Сульфокатиониты-катализаторы современных нефтехимических процессов. 1990.
6. Кузьмин В.З., Каюмов И.А., Сафарова И.И., Сафин Д.Х., Шепелин В.А.//Катализвпромышленности.2019. №2. С.22-27.
7. Минигалиев Г.Б. Моделирование процесса получения изобутилена путем дегидратации раствора триметилкарбинола. /Г.Б 48 Минигалиев, П.П. Капустин, Д.В. Елизаров, Ф.А. Абдулкашапова//Межвузовский темат. сб. науч. тр. «Тепломассообменные

процессы и аппараты химической технологии» изд-во «Мастер Лайн» Казань, КГТУ, 2017, С. 187-192.

8. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры, - М.:Химия, 1986. 118с.

9. Мухленов И.П., Добкина Е.И. Дерюжкина В.И. и др. Технология катализаторов/ И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина и др.–2-е изд.– М.–Л.:Химия,2017

10. Научная электронная библиотека eLibrary [Электронный ресурс] –URL: <https://elibrary.ru/defaultx.asp?> (дата обращения 08.05.2022).

11. Павлов С.Ю., Карпов Н.Л. - Патент. Россия №2083541. “Способ получения изобутилена из метил - или этилтретбутилового эфира”.

12. Пат. 2567556 РФ Способ получения изобутилена из трет-бутанолсодержащей фракции / Байгузин Ф.А., Бурмистров Д.А., Ирдинкин С.А., Раков А.В., Филина М.П. – 2015102870/04; заявл. 28.01.2015; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 31.

13. Руденко А.П., ЭсамЭззо. Ускорение реакции дегидратации триметилкарбинола на окиси алюминия при понижении давления. «Кинетикаи катализ», 1970, том XI, вып.4, с.1064-1067.

14. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем, 2001.384с.

15. Электронный ресурс «Схема выделения изобутилена на ионообменных смолах» [Электронный ресурс] URL: [chem21.info/15355338/](http://chem21.info/15355338/)(Датаобращения:11.04.2022)

16. Abella L., Caspillo P. Изучение кинетики дегидратации третбутанола катализированного ионообменными смолами. Int. J. ChemKinet. 1999-31 №12 с.854-860.

17. Abraham O. C.; Prescott, G. F. Hydrocarbon Process 1992, February51-54.

18. Gates B.C., Rodriguez Willam . General and Specific Acid Catalysis

in Sulfonic Acid Resin. "Journal of Catalysis", 1973, Volume31, Number1, s. 27-31.

19. Smith L. A.; Huddleston, M. N. Hydrocarbon Process 1982, March 121-123.

20. Thorton R., Gates B. C. Catalysis by Matrix-Bound Sulfonic Acid Groups: Olefin and Parafin Formation from Butyl Alcohols. "Journal of Catalysis", 1974, Volume 32, Number 8, s. 275-287\.

21. Vafai K. // Journal of Energy Resources Technology. 1986. V. 108. P.131-139.