

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)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного и органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Совершенствование процесса выделения изобутилена из углеводородных фракций

Обучающийся

В.В. Митрофанов

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

канд. хим. наук, доцент Ю.Н. Орлов

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

Тольятти 2023

Содержание

1 Литературный обзор.....	6
1.1 Выделение изобутилена из C ₄ фракции серной кислотой	6
1.2 Дегидратация изобутилового спирта	11
1.3 Гидратация олефинов.....	15
1.4 Химизм процесса гидратации	19
1.5 Термодинамика и кинетика процесса гидратации.....	20
1.6 Механизм реакции	22
2 Технологическая часть	38
2.1 Описание технологической схемы	38
2.2 Дегидратация азеотропа ТМК в изобутилен, ректификация и азеотропная осушка изобутилена	44
2.3 Приготовление катализатора.....	48
3 Экспериментальная часть	54
3.1 Характеристика исходных веществ	54
3.2 Методики проведения эксперимента.....	55
3.2.1 Определение полной статической обменной ёмкости катализатора ...	55
3.2.2 Определение каталитической активности катализатора	57
Заключение	67
Список используемой литературы и используемых источников	68

Введение

Изобутилен (2-метилпропилен) был получен Фарадеем путем разложения жиров и дальнейшим выделением. Сейчас для получения изобутилена в качестве сырья используют изобутан-изобутиленовую фракцию. Изобутилен – важный мономер для получения изопрена, бутилкаучука, полиизобутилена [1].

Впервые было запущено производство изопрена из изобутилена и формальдегида в СССР в 1964 г. на заводе «СК», теперь «Тольяттикаучук». В дальнейшем в 1997 г. в г. Тобольск была запущена установка с получением изобутилена мощностью 90 тыс. т в год [2].

Первоначально этот углеводород был получен из продуктов высокотемпературного разложения животных жиров и детально описан Майклом Фарадеем в 1825 году. Впоследствии чистый изобутилен был получен в результате дегидратации молекул воды из третбутилового спирта разбавленной серной кислотой Александром Михайловичем Бутлеровым в 1868 году [4].

В настоящее время изобутилен используется в производстве синтетических каучуков (полиизобутиленового и изопренового), масел и смазок, пластмасс, топлива, различных добавок, поверхностно-активных веществ и других продуктов, находящих применение во множестве отраслей народного хозяйства [5].

Выделение изобутилена из C_4 фракций пиролиза и дегидрирование изобутана являются основными промышленными методами для извлечения изобутилена.

Что касается его получения из C_4 фракций, в России основным промышленным методом является процесс гидратации изобутилена в третбутиловый спирт с последующим его разложением на сульфокатионитных ионообменных смолах.

Существуют специализированные процессы, направленные на максимальное получение изобутилена, а также процессы, в которых эти фракции выступают в качестве побочных продуктов. [2, 23].

В данной работе предстоит дать литературный обзор по процессам извлечения изобутилена из углеводородных фракций, рассмотреть физико-химические процессы, провести патентный поиск, представить описание сырья и готовой продукции, технологию приготовления катализатора КУ-2-23ФПП, рассмотреть существующие формы формованных катализаторов.

Актуальность и научная значимость заключается в разработке оптимальной формы катализатора и создании технологии, позволяющей извлекать изобутилен из углеводородных фракций. В данной технологии описывается катализатор КУ-2-23ФПП в форме колец Рашига, что позволит повысить активность катализатора и тем самым снизить его расход в процессе выделения изобутилена из фракций углеводородов C_4 .

Проблема исследования заключается в большом содержании изобутилена в изобутан-изобутиленовой фракции, который не может быть выделен существующей технологией и затрачивается еще больший расход реагентов.

Объектом исследования является воздействие формы катализатора на азеотропную смесь триметилкарбинол-вода в процессе дегидратации.

Цель исследования: разработка эффективной формы катализатора и увеличения активности катализатора для извлечения изобутилена из углеводородных фракций.

Личное участие автора в организации и проведения исследования состоит в проведении работ по поиску и анализу литературных данных по исследуемой тематике. Все полученные данные были выполнены совместно с руководителем научной исследовательской работы.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

В работе были поставлены следующие задачи:

- сравнить характеристики и активность катализаторов различной формы;
- определить кинетические закономерности реакции дегидратации триметилкарбинола на катализаторе кольцевой формы;
- предложить принципы формирования гранул катализаторов с повышенной активностью.

Результаты работ были представлены в виде научной статьи:

- Митрофанов В.В., Орлов Ю.Н. Совершенствование процесса выделения изобутилена из углеводородных фракций // Международный научный журнал «Инновационная наука» – г. Уфа: Издательство ООО «Аэтерна», 2023. С. 14-17.

Магистерская работа состоит из введения, 3 разделов, заключения, содержит 26 рисунков, 9 таблицы, список используемой литературы и используемых источников (36). Объем магистерской работы составляет 70 страниц.

1 Литературный обзор

1.1 Выделение изобутилена из C₄ фракции серной кислотой

Первой стадией выделения изобутилена из C₄ фракции серной кислотой является обработка изобутилена разбавленной серной кислотой с получением сложного эфира, т.е. изобутилсерной кислоты, которая описывается следующей формулой на рисунке 1 [1]:

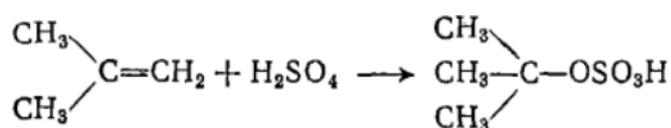


Рисунок 1 – Реакция изобутилена с серной кислотой [1]

На второй стадии идет процесс разбавления водой с получением триметилкарбинола (ТМК) (рисунок 2) [1]:

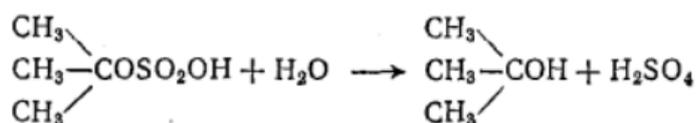


Рисунок 2 – Реакция изобутилсерной кислоты с водой [1]

В случае, если в полученном веществе серной кислоты будет слишком много, данный процесс начнет протекать с дегидратацией (рисунок 3) [1]:

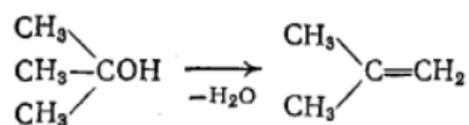


Рисунок 3 – Процесс проведения реакции дегидратация триметилкарбинола [1]

Таким образом, было выявлено, что в случае взаимодействия изобутилена с высококонцентрированной серной кислотой, продуктом реакции будет являться изобутилсерная кислота, в то время как использование неконцентрированного раствора кислоты будет приводить к гидратации изобутилена до третичного спирта. При увеличении температуры происходит полимеризация, поэтому идеальной температурой для данного процесса является от 10 °С до 30 °С. Также исследования показали, что с увеличением концентрации серной кислоты повышается возможность выделения мономеров из смеси [2].

В конце 1968 г, на базе отечественных исследований, ученые из СССР разработали патент МПК C07C7/148 C07C11/09 на изобретение SU 218877 A1. Это запатентованный метод получения изобутилена, с выходом по основному продукту не менее 59 %, который главным образом может быть описан как реакция взаимодействия между H₂SO₄ и C₄ (бутан-бутиленовой) фракцией. В результате применения данного метода основным продуктом взаимодействия будет являться изобутилен в смеси с α-бутиленами. При этом чистота основного продукта при вторичном воспроизведении реакции увеличивается с 95 до 99,4 % [12].

Основной целью данного изобретения было усовершенствование способа выделения изобутилена. Для реализации данной цели, было предложено использовать в качестве катализатора очистки гамма модификацию оксида алюминия, через которую пропускали разделяемую фракцию изобутиленов. Данный процесс происходил в диапазоне температур

226-250 °С, и сопровождался дальнейшим разделением фракций посредством процесса ректификации. Полученный таким способом изобутилен имел высокую степень показателя чистоты, а его выход был значительно выше, чем при использовании других методов [12].

Далее, в 1978 году был заявлен Советский патент 1976 года по МПК C07C11/08 C07C5/00 C07C1/24 под авторствами Гусейнова М. М. Оглы, Муганлинского Ф. Ф. Оглы, Касьянова В. В., Усенко М. И., Галстяна Р. А., Давтян Э. Г., Кахраманова В. Б.-А. Оглы.

Формула изобретения SU 540855 A1 описывает процесс получения газообразных продуктов реакции с использованием проточного реактора. Испаритель, обогреваемый патрубком, передает пары в проточный реактор, расположенный в изотермической печи. Реактор изготовлен из термостойкого стекла и имеет специальную решетку с отверстиями для каталитической реакции. Диаметр и длина реактора составляют 20 мм и 180 мм соответственно.

После окончания реакции продукты поступают в газосепаратор-ловушку, которая охлаждается водой. Можно также использовать другой хладагент для охлаждения. Несконденсировавшиеся продукты реакции собираются в газометре для измерения объема и анализа состава газа [13].

По завершении каждого опыта измеряется количество полученного газа и конденсата, а также их состав определяется с помощью газожидкостной хроматографии. На основании полученных данных составляется материальный баланс опыта, определяется конверсия исходного сырья и выход целевого продукта.

Такая формула изобретения позволяет проводить эффективные и точные эксперименты, контролировать процесс реакции и получать информацию о получаемых продуктах. Это значительно упрощает и ускоряет исследования, и может найти применение в различных областях химической промышленности и научных исследований.

Кроме того, несколько позднее, в 1997 году, был предложен патент по получению изобутилена из метид- или этил-трет-бутилового эфира. Данный патент был предложен авторами С.Ю. Павловым, И.П. Карповым, В.А. Горшковым, В.Н. Чуркиным, В.П. Бубенковым, О.С. Павловым. В реферате к данному патенту сообщается, что изобретение RU 2083541 C1 относится к получению концентрированного изобутилена, в частности изобутилена, пригодного для производства бутилкаучука.

Приведенный в патенте метод получения изобутилена, главным образом заключается в использовании гетерогенных катализаторов кислотного типа, над которыми непосредственно пропускают исходные реагенты, которыми как правило являются метил- или этил-трет-бутиловый эфиры. Процесс выделения и очистки получаемого по данному методу изобутилена состоит в применении ректификации и дальнейшей промывки продукта водой.

Однако в нашей стране, для производства изобутилена в промышленных масштабах применяется другой метод. Это метод совмещенного с гидатацией разложения смесей углеводородного сырья. В результате описанных превращений, синтезированный трет-бутанол распадается на водную фракцию и чистый изобутилен. Основным недостатком данного метода является то, что на проведение процесса тратятся значительные количества энергии. Данный способ позволяет получать высококонцентрированный изобутилен, однако имеет сравнительно более высокую энергоемкость. Поэтому наибольшее распространение получил менее энергозатратный процесс, который основывается на использовании катализаторов в виде ионитных сульфокатионов, которые катализируют процесс этерификации спиртов. Полученный в результате данной реакции алкил-трет-алкиловый эфир подвергается распаду до смеси третичного олефина и спирта [14].

Однако, по указанным выше методам помимо целевого продукта – изобутилена образуется диметиловый эфир, который является нежелательной примесью, а его содержание в чистом целевом продукте жестко регламентируется и не должно превышать более чем 0,0001 % по массе. Таким

образом, применение данного метода предполагает воспроизведение опыта в совокупности с процессами очистки от побочного диметилового эфира, которая является весьма энергозатратной и предполагает большие потери целевого продукта в процессе очистки.

Также есть еще один способ получения, первой стадией которого является процесс извлечения третичных олефинов из смесей углеводородов C₄-C₅. Этот метод, главным образом заключается в реакции углеводородных фракций со спиртами линейного строения до C₄, в результате которой полученный в ходе процесса кубовый остаток, содержащий алкил-трет-алкиловый эфир, подвергают разложению посредством ректификации при температурах от 105 °C до 170 °C [15].

Однако приведенная методика имеет ряд недостатков, таких как высокая металлоемкость ректификационного аппарата, связанная с конструктивными сложностями, необходимыми для воспроизведения данного процесса. Это связано с тем, что слой катализатора должен быть отделен от подаваемого на разложение продукта ниже на не менее чем 7-10 тарелок. Одновременно с этим процесс в дополнение является весьма энергоемким, что в первую очередь связано с большими количествами спирта прогоняемого через аппарат разделения.

Другим аналогичным способом синтеза изобутилена является методика, основанная на реакции разложения алкил-трет-бутилового эфира. Данный процесс, как правило, протекает в прямотоке, в паровой фазе при температуре процесса близкой к 120 °C. Однако также можно предложить и исполнение данного процесса в реакционно-ректификационном реакторе. При таком аппаратном исполнении процесса, отвод продукта, то есть изобутиленовой фракции совершается из верхней части колонны, а подача реагентов происходит снизу. Как и предыдущие процессы, данный метод предполагает использование катализатора, который находится в нижней зоне реактора, куда поступает эфир.

Основным изъяном в технологии данного процесса является большое количество нецелевых продуктов, которые главным образом образуются из-за проведения процесса при высокой температуре, которая провоцирует процессы распада. В частности, к таким продуктам реакции можно отнести такие соединения как диизобутилен и диалкиловые эфиры, которые образуют азеотропы со спиртом, что усложняет процесс их дальнейшего разделения.

Также данный метод предполагает использование сложных систем очистки, таких как, например абсорбция для поддержания необходимой доли содержания эфиров, без достижения которой невозможно будет провести полимеризацию.

Таким образом, одним из наиболее широко используемых методов является метод паровой конденсации, который проводится под давлением порядка от 2,9 до 3,0 атм. с парциальной конденсацией отбираемого парового потока сверху с возвратом конденсата в реактор в качестве флегмы и выводом эфира. Выведенный из реактора эфир, в количестве не более чем 25 % от массы подаваемого исходного эфира поступает на выделение изобутилена с возвратом выведенного исходного эфира после его отделения от изобутилена ректификацией в реакторе разложения эфира [15].

При получении изобутилена разложением этил-трет-бутилового эфира, процесс разделения продукта и исходного реагента и диэтилового эфира проводится в одном аппарате колонного типа. Целевой продукт, отделенный с верхней части колонны далее направляется на стадию азеотропной сушки.

1.2 Дегидратация изобутилового спирта

В процессе протекания реакции каталитической дегидратации, из изобутилового спирта превращается в изобутилен. При данном протекании реакции спирт в фазе пара проходит сквозь катализатор при температуре от 360 °С до 370 °С и избыточном давлении от 3 до 4 атм., при котором дегидратация. Катализатором служит оксид алюминия [3].

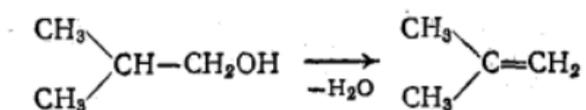


Рисунок 4 – Реакция дегидратация изобутилового спирта [3]

Конечный продукт изобутилена, полученные в процессе данной реакции будет содержать до 2 мас. % н-бутиленов (рисунок 4) [4].

Проведение подобного метода получения изобутилена экономически не выгоден из-за более высокой стоимости сырья. Поэтому данный способ не нашел себя в промышленности [4].

В 2009 году был заявлен патент отечественным деятелем В. Бусыгиным МПК С07С1/24 С07С7/148 С07С11/09 RU 2368593 С1.

Запатентованный метод представляет собой двухстадийный процесс выделения изобутилена из изобутиленовой фракции путем проведения реакции гидратации с получением трет-бутанолсодержащей фракции, а также последующая дегидратация данной фракции. Новизна данного процесса главным образом основывается на использовании двухстадийного процесса. Причем первая стадия гидратации, при которой происходит выделение изобутилена и водного раствора трет-бутилового и втор-бутилового спиртов, протекает при температурах от 90 °С до 120 °С и давлении от 1 до 3 кгс/см². После чего на второй стадии, эти фракции дегидрируют при температурах от 100 °С до 129 °С и давлении от 2,5 до 6 кгс/см² [16].

Способ получения ионного формованного катализатора был заявлен в патенте Капустина П.П., Федотова Ю.И., Макридин В.П., Токарь А.Е., Кузнецова В.В., Вольского В.И., Сучкова Ю.П.

Целью настоящего изобретения является получение катализатора с повышенной активностью.

Получаемый катализатор формуют путем экструзионного выдавливания смеси термопластичного эластомера с порошкообразной составляющей катализатора. Этот порошок главным образом представляет из себя смесь

стирола с дивинилбезолом, которая была подвержена сульфированию и имеет гелеобразную, макропористую структуру. Температуры, достигаемые в материальном цилиндре экструдера, колеблются в пределах 200 °С.

Иониты, или ионообменные смолы, представляют собой органические полимеры, содержащие в своем составе различные функциональные группы. Кислотные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.), находящиеся в органических волокнах, составляют смолы из катионит ($\text{R-SO}_3\text{H}$, R-COOH , R-OH , где R - каркас ионита), в то время как основные функциональные группы ($-\text{NR}_3$ и др.) делают их анионитами (R-NR_3). Функциональная группа содержит подвижную часть, называемую противоионом (например, протон в SO_3H -группе сульфокатионита $\text{R-SO}_3\text{H}$), которая может легко обмениваться на другие ионы из соответствующих солей или кислот в растворе. Таким образом, противоионы составляют обменную емкость ионита, которая определяется числом мг·экв активных функциональных групп, приходящихся на 1 г ионита, и выражается в ммоль/г [11].

Пористая структура катализаторов является одним из основных факторов, определяющих их эксплуатационные характеристики, такие как каталитическая активность и механическая прочность. Пористая структура обеспечивает набухаемость - важную характеристику ионитных органических катализаторов, работающих в жидкофазных средах. Ионитные катализаторы не растворяются в органических или неорганических жидкостях, но обладают способностью к набуханию, которая определяется обменной емкостью ионита и его каталитической активностью в различных процессах. Относительная (объемная) набухаемость определяется как процентное приращение объема ионита при его набухании в жидкости по сравнению с его первоначальным объемом. Еще одним важным параметром является удельная объемная набухаемость, оцениваемая как приращение объема гранул в процессе набухания, отнесенное к массе гранул.

Сухие ионитные катализаторы обладают «потенциальной» пористостью, которая при набухании переходит в «явную» пористость, что приводит к

увеличению их обменной емкости и, как следствие, каталитической активности в различных процессах. Введение в состав катализатора макропористых сульфокатионитов, а также различных порообразующих добавок приводит к формированию сильно выраженной макропористой структуры катализатора, обуславливающей его «явную» пористость уже в сухом состоянии. Данные поры вносят существенный вклад в порометрический объем катализатора, но остаются неизменными при набухании. Кроме того, наличие «явной» пористости в сухих ионитных катализаторах приводит к уменьшению их обменной емкости и каталитической активности за счет неполного использования объема гранул катализатора (значительная часть гранулы занята порами) [11].

Следует также учитывать влияние формы на активность катализатора. Промышленностью выпускаются катализаторы в виде гранул, имеющих цилиндрическую, трубчатую, рифленую и сферическую форму.

Цилиндрическая гранула обеспечивает максимальную степень превращения веществ по всему объему аппарата. Сохраняется повышенная активность и необходимая геометрическая поверхность гранул. Также за счет высокой скорости подачи сырья эффективно распределяется газ на каждой полке катализатора [11].

Трубчатая гранула, в свою очередь, позволяет снизить скорость засорения и гидравлического сопротивления в сравнении с цилиндрической гранулой. Трубка с диаметром 10x5 миллиметров обеспечивает увеличенную площадь для прохода газа, что приводит к более равномерному распределению по всему объему аппарата.

Рифленая гранула представляет собой катализатор, который имеет пониженное гидравлическое сопротивление при допустимом снижении активности. Это позволяет эффективно и выгодно увеличивать производительность в процессах, где требуется снижение гидравлического сопротивления в первом слое, но скорость газа оказывается слишком низкой. При внешнем диаметре 9 миллиметров, рифленая гранула обеспечивает

гидравлическое сопротивление на 30 % ниже, чем у стандартной цилиндрической гранулы, и одновременно равномерно распределяет газ по всему слою катализатора. Данный тип катализатора применяется для 1-го и 2-го слоев, обеспечивая высокую активность и необходимую механическую прочность.

Сотовая гранула предназначена для снижения гидравлического сопротивления путем увеличения свободного объема (порозности) при одновременном повышении механической прочности за счет внутренних перегородок. Такие катализаторы обладают оптимальной геометрией поверхности и предотвращают ускоренное разрушение внутренних перегородок.

Благодаря форме сферического катализатора, зерна упаковываются максимально плотно, тем самым обеспечивается равномерное распределение нагрузки на упаковку. Так, сохраняется пластическая деформация и повышается срок эксплуатации катализатора, что делает его более рентабельным.

1.3 Гидратация олефинов

«Процесс гидратации олефинов, который представляет собой каталитический процесс добавления молекулы воды к двойной связи молекулы олефина, что ведет к образованию спирта» [6].

«Гидратация широко используется в промышленном органическом синтезе, особенно при производстве низших спиртов, таких как C₂-C₄ спирты» [6].

«Последние применяются в качестве растворителей, экстрагентов в промышленном органическом синтезе, а также в производстве полимеров и других областях» [6,32].

Процесс гидратации олефинов выполняется в соответствии с правилом Марковникова. Это означает, что из пропилена получается изопропиловый

спирт, из бутиленов – вторичный бутиловый спирт, а из изобутилена – третичный бутиловый спирт (рисунок 5) [26,31]:

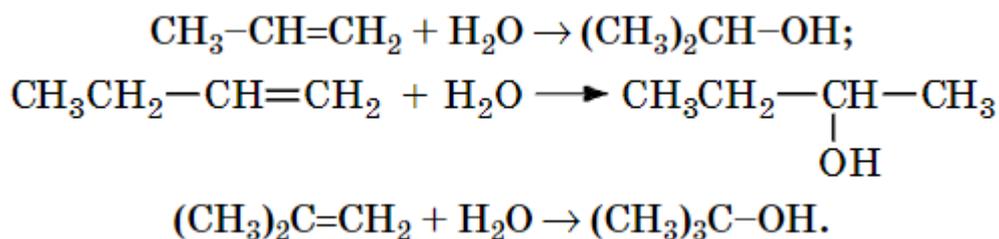


Рисунок 5 – Реакции гидратации олефинов [30]

Только при гидратации этилена образуется первичный спирт – этанол (рисунок 6):

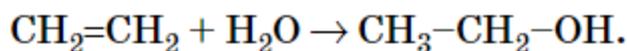


Рисунок 6 – Реакции гидратации этилена [5]

В качестве побочных реакций в процессе гидратации олефинов получают молекулы полимера с низкой молярной массой и простой эфир [33].

Процесс гидратации олефинов обратим и сопровождается выделением тепла. Тепловой эффект зависит от строения исходного олефина, его молекулярной массы и конкретного спирта, который образуется в результате гидратации.

Так, при образовании этанола в парофазном процессе составляет минус 45,6 кДж/моль, при образовании изопропанола тепловой эффект минус 51,4 кДж/моль.

Повышению равновесного выхода спиртов достигается путем увеличения давления и снижения температуры процесса, так как гидратация спиртов происходит с уменьшением объема в системе [6,8].

«Промышленная гидратация олефинов проводится в присутствии гомогенных и гетерогенных кислотных катализаторов. Среди гомогенных используют кислоты Бренстеда, в основном в присутствии H_2SO_4 , а среди гетерогенных – сульфокатиониты, оксид вольфрама на носителях, широкопористый силикагель и другие» [23].

«Гидратация олефинов на гетерогенных катализаторах проводится в жидкофазной среде и называется прямой гидратацией. В результате реакции присоединения воды к олефину с участием катализатора образуется спирт, при этом происходит и образование побочных продуктов (рисунок 7)» [24,36]:

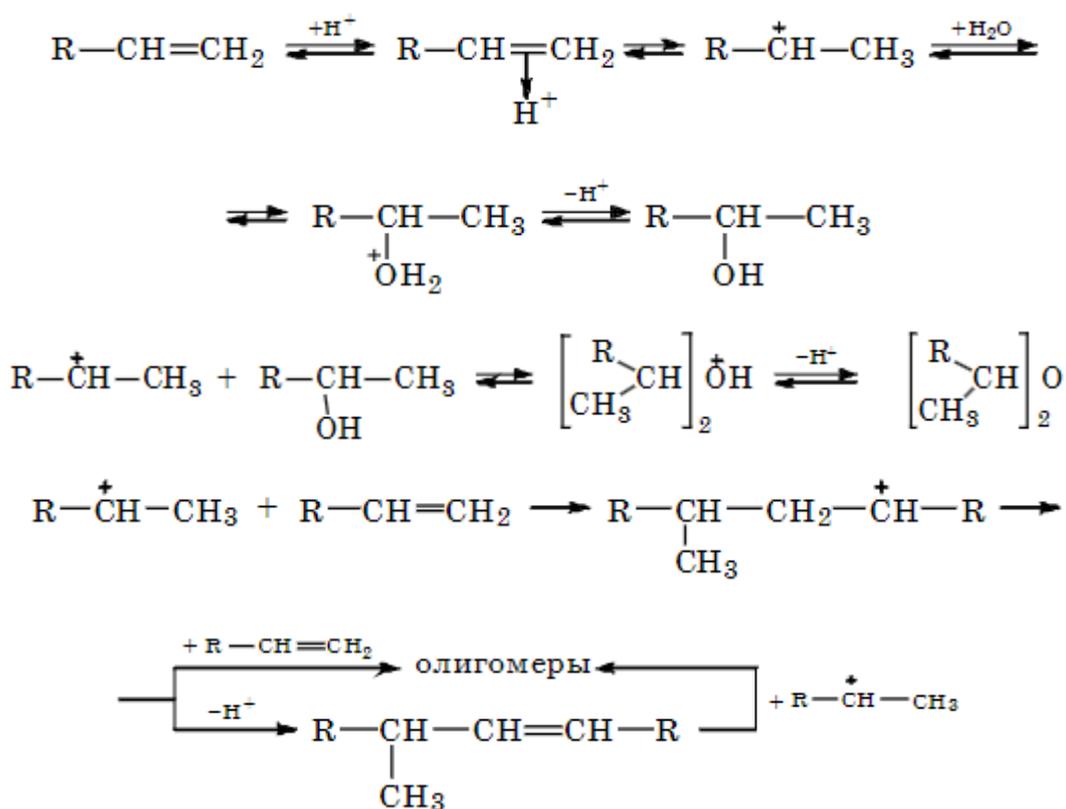


Рисунок 7 – Механизм процесса гидратации олефинов [23]

«Электрофильный механизм гидратации олефинов определяет изменение реакционной способности олефинов в следующем ряду» [24]:

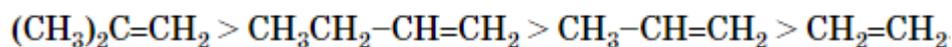


Рисунок 8 – Реакционная способность олефинов [5]

На рисунке 8 самый не энергетически выгодный олефин для присоединения воды – этен.

«Метод получения синтетического этилового спирта сернокислотной гидратацией этилена, распространенный в 1940-1960-х гг., был заменён прямой гидратацией этилена. С 1965 г. в России было полностью прекращено использование пищевого этанола для технических целей» [8].

Промышленная гидратация этилена проводится прямым газофазным методом в диапазоне температур от 260 °С до 300 °С и давлении от 7 до 8 МПа, при избытке этена по отношению к водяному пару (от 1,4 до 1,6):1. Это позволяет поддерживать степень конверсии олефина до 10 % и необходимую концентрацию фосфорной кислоты в количестве 83 % на поверхности носителя. Выход продукта достигается до 95 %. Процесс проводится в аппарате непрерывного действия, например, в колонном типе, оборудованном специальным катализатором [7,14].

В настоящее время также используется цеолитсодержащий катализатор, не содержащий фосфорную кислоту, для проведения гидратации этилена. Этот процесс проводится при температуре от 250 °С до 300 °С и давлении 8 МПа. Степень превращения этена достигается 7 %, а избирательность – от 95 % до 98 % [9].

Гидратация пропилена осуществляется как прямым газофазным методом при температуре около 200 °С и давлении от 2 до 3 МПа, так и методом жидкофазной реакции на сульфокатионитном катализаторе при определенных

значениях температуры от 130 °С до 150 °С, давлении от 6 до 10 МПа и мольном соотношении веществ (вода:пропилен) = (от 12,5 до 15):1.

Эти применяемые методы, условия и катализаторы позволяют достичь высоких выходов спирта при различных степенях конверсии олефина.

1.4 Химизм процесса гидратации

«Процессы гидратации ненасыщенных углеводородов широко применяются в органическом синтезе для производства кислородсодержащих соединений. Путем гидратации олефинов получают спирты. При этом все олефины, за исключением этилена, образуют вторичные или третичные спирты. Рассмотрим это на примере гидратации изобутилена. Из-за того, что электроотрицательность углерода больше, чем у водорода, углерод в метильной группе несет на себе некоторый отрицательный заряд. Это приводит к смещению σ -электронов связи в направлении центрального атома углерода. Это смещение, в свою очередь, вызывает гораздо большее смещение подвижных π -электронов двойной связи в указанном направлении (рисунок 9)» [2]:

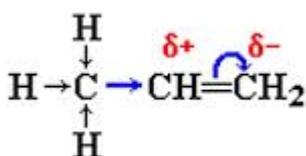


Рисунок 9 – Смещение электронной плотности в молекуле изобутилена [2,35]

«Таким образом, электронные сдвиги вызывают сильное смещение электронов двойной связи, что приводит к поляризации с смещением электронной плотности к атому углерода, не связанному с алкильной группой. Протон присоединяется к ненасыщенному атому углерода, который несет частичный отрицательный заряд» [2].

«Очевидно, что протон будет присоединяться к атому углерода, с наименьшим числом алкильных групп (то есть более гидрированному углероду). Анионы будут присоединяться к атому углерода с наименьшей электронной плотностью – к наименее гидрогенизованному» [2].

1.5 Термодинамика и кинетика процесса гидратации

Рассмотрим равновесие основной реакции: гидратации изобутилена – внутримолекулярной дегидратации (рисунок 10):

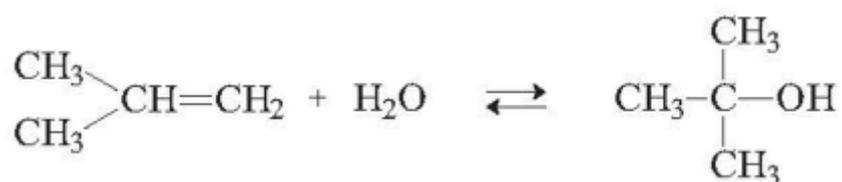


Рисунок 10 – Реакция гидратации изобутилена [7]

Выделение тепла во время реакции гидратации указывает на экзотермичность процесса (тепловой эффект реакции составляет 12000 ккал/кмоль). Это означает, что при снижении температуры равновесие смещается в сторону увеличения количества продукта. На рисунке 14 демонстрируется изменение энергии Гиббса в процессе гидратации изобутилена, пропилена и этилена при различных температурах. [19].

Кроме того, равновесие реакции можно изменить путем воздействия на давление. Увеличение давления во время реакции может привести к достижению равновесной степени конверсии алкенов.

Например, равновесие в сторону реакции дегидратации будет смещаться при температурах от 150 °С до 300 °С, что свидетельствует о положительных величинах энергии Гиббса.

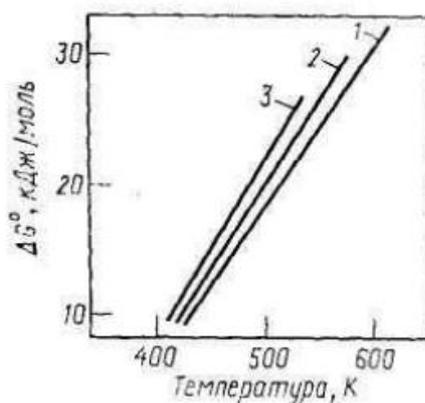


Рисунок 11 – Зависимость энергии Гиббса от температуры для процесса гидратации этилена (1), пропилена (2) и изобутилена (3)

По-видимому, высокое давление, применяемое во время реакции, может оказать значительное влияние на равновесную степень конверсии молекул. Например, при повышении давления от 7 до 8 МПа при температуре от 250 °С до 300 °С конверсия может достичь до 20 %, в то время как при атмосферном давлении и одинаковой температуре конверсия составляет примерно 0,2 %.

«Зависимость давления реакции от равновесной степени конверсии при различных температурах и одинаковом мольном соотношении представлена на рисунке 11» [21].

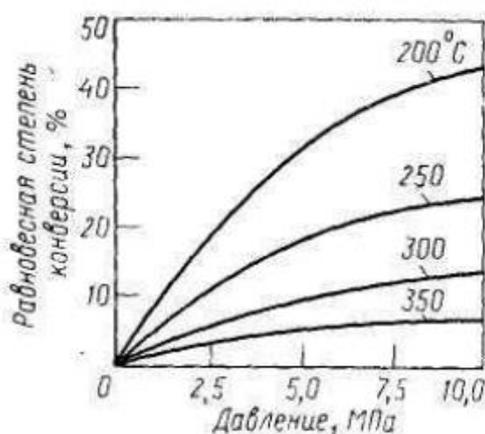


Рисунок 12 – Зависимость давления реакции от равновесной степени конверсии при различных температурах и одинаковом мольном соотношении [21]

Из рисунка 12 мы видим, что для благоприятного проведения реакции гидратации влияют снижение температуры и повышение давления [21].

1.6 Механизм реакции

Катализатор протонирует олефин в реакции гидратации с образованием промежуточного карбокатиона (рисунок 13) [6]:

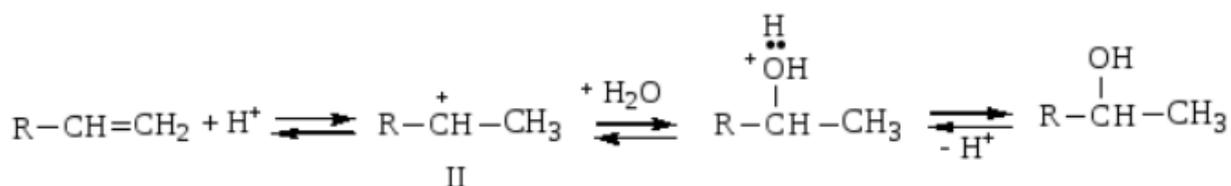


Рисунок 13 – Роль катализатора при проведении реакции гидратации [6]

«Лимитирующая стадия реакции является образование карбокатиона II. Он образуется быстро и обратимо при протекании процесса образования π -комплекса I, который медленно превращается в II (рисунок 14)» [6]:

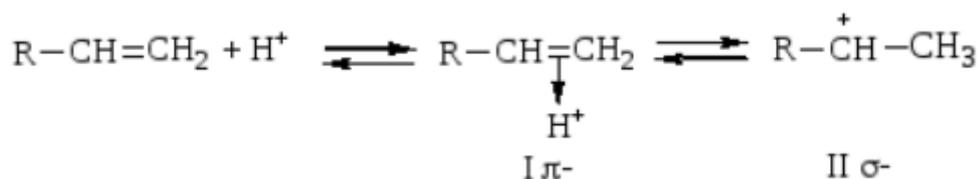


Рисунок 14 – Образование π -комплекса с превращением в карбокатион [6]

Для извлечения $i\text{-C}_4\text{H}_8$ можно использовать метод, применимый для реакций присоединения воды к молекулам нормального бутана и изобутана.

В присоединении воды изобутан получается трет-бутанол (ТМК). Происходят 2 стадии для образования продукта (рисунок 15):

- присоединение воды к молекуле изобутана с получением трет-бутанола;
- отщепление молекулы воды от трет-бутанола с получением изобутана.



Рисунок 15 – 2 стадии получения изобутилена [21]

«Для извлечения $i\text{-C}_4\text{H}_8$ применяется сульфокатионит КУ-2-23ФПП (сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом и формованным полипропиленом)» [14].

«Процесс гидратации протекает по карбоний-ионному механизму. Присоединяется к молекуле изобутилена подвижный ион сульфокатионита RSO_3H , образуется карбониевый ион (рисунок 16)» [14]:

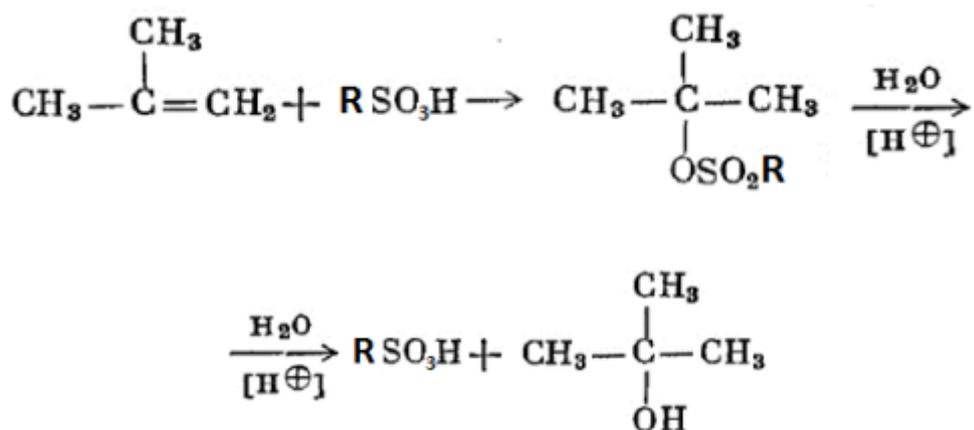


Рисунок 16 – Механизм протекания реакции гидратации изобутилена

«Карбокатион начинает взаимодействовать с молекулой воды, образуя триметилкарбинол, катализатор принимает первоначальный вид» [14].

«При протекании стадии гидратации в присутствии сульфокатионита начинают образовываться побочные продукты: бутанол-2, эфиры, димеры $i-C_4H_8$ » [8].

«Для того, чтобы уменьшить образование димеров (2,4,4-триметилпентана-1 и 2,4,4-триметилпентана-2), необходимо увеличивать соотношение воды к углеводородам и снижать температуру реакции (рисунок 17)» [8]:

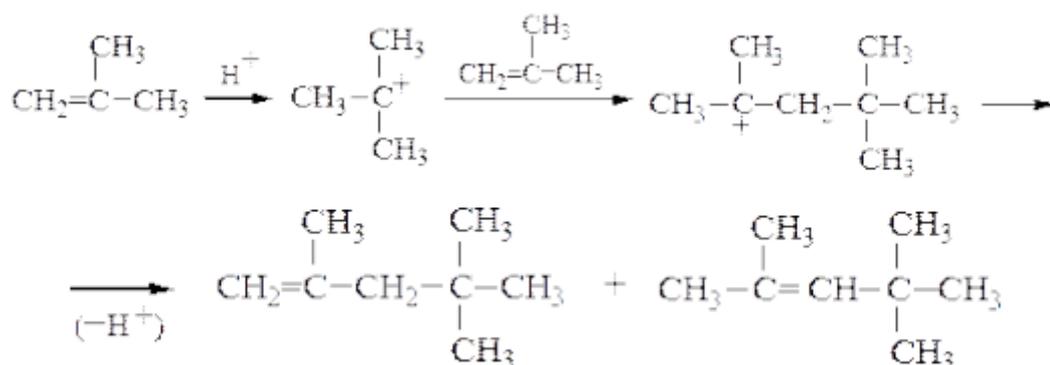


Рисунок 17 – Образование димеров изобутилена [8]

Соотношение воды к изобутилену составляет 5:1.

Для проведения присоединения молекулы воды к изобутилену, необходима изобутан-изобутиленовая фракция, в аппарате, котором в гомофазном процессе с низкой температурой и повышенном давлении. Реакция проходит при температурах от 80 °С до 95 °С и давлениях от 17,5 до 20,0 кгс/см², образуется трет-бутанол. Также, при увеличении температуры активность катализатора сильно падает, что может образовать склеивание гранул катализатора.

Чтобы повысить активность катализатора нужны вода и углеводороды без примесей. Увеличенные концентрации соединений азота и карбонильных веществ, различные катионы металлов и др. примеси, приводят к пассивированию катализатора, тем самым падает срок эксплуатации гранул и замене.

Результативность процесса гидратации достигается благодаря высокой конверсии 2-метилпропена, которая составляет 99 %, и высокой селективности реакции, которая достигает 98 %. В целом, гидратация изобутан-изобутиленовой фракции является эффективным способом получения вторичного спирта. [21].

Расчёт конверсии изобутилена приведена в формуле 1:

$$X = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_{i-C_4H_8} \cdot (100 - C_{i-C_4H_8})}{C_{i-C_4H_8}^0 \cdot (100 - C_{i-C_4H_8})} \right), \quad (1)$$

где $C_{i-C_4H_8}$ – концентрация изобутилена в исходной фракции ИИФ, % мас.;

$C_{i-C_4H_8}^0$ – концентрация изобутилена по верху Р-5/1, Р-5/2 и КТ-95, % мас [21].

Скорость подачи реагентов в Р-5/1, Р-5/2 приведен в формуле 2:

$$v = \frac{Q_{\text{сырьё}} + Q_{\text{фузельная вода}}}{V}, \quad (2)$$

где $Q_{\text{сырьё}}$ – количество подаваемой фракции, м³/ч;

$Q_{\text{фузельная вода}}$ – количество подаваемой фузельной воды, м³/ч;

V – объём загрузки катализатора, м³ [21].

Увеличивая объёмную скорость подачи реагентов, происходит снижение конверсии изобутилена, т.к. уменьшается время пребывания углеводородов в слое катализатора.

Для получения смеси с низкой активностью используется катализатор, состоящий из порошкообразных сополимеров стирола и дивинилбензола, имеющих макропористую или гелевую структуру. В качестве термопластичного материала используется полимер пропилена или сополимер пропилена и этилена. Процесс формирования смеси происходит при температуре до 200 °С и температуре формирующей головки, которая равна температуре в последней обогреваемой зоне. Постепенно увеличивая температуру после каждой обогреваемой зоны до 15 °С предыдущей, в результате достигается улучшенная конверсия реагентов и снижение энергетических затрат [15].

Извлечение изобутилена происходит путем гидратации с молекулами воды, где образуется триметилкарбинол и с последующей дегидратацией. Так, на поверхности катализатора образуются соли металлов, димеры изобутилена и полимеров, которые снижают активность.

Поэтому при достижении $pH < 5$ проводят регенерацию от солей серной кислоты, путем подачи водного раствора щелочи и промывкой конденсатом [13].

Для регенерации данного катализатора предлагают использовать метод сверхкритического флюидного экстракционного (СКФЭ) процесса, который обладает высокой диффузионной способностью, низкой вязкостью и более мягкими условиями процесса [13].

Реализуют с помощью внедрения полярной добавки растворителя (экстрагента) и соразтворителя в экстракционную ячейку, где происходит экстрагируют твердое вещество в одной части, в другой – жидкость. Процесс регенерации проводят при температуре 378 К и высоких давлениях от 15 до 25 МПа с помощью сверхкритического CO_2 [20].

В процессе происходит набухание полимера, куда проникает сверхкритический CO_2 , тем самым увеличивается масса. При повышении давления и температуры увеличивается пористость и степень набухания катализатора, при этом удаляются яды [17].

Известен способ получения триметилкарбинола жидкофазной реакцией при температуре от 70 °С до 110 °С с прямоточной подачей реагентов в реактор, заполненный катализатором. Мольное соотношение воды к изобутилену составляет (от 5 до 20):1. Используют полярный растворитель – этилцеллозольва и эмульгатор для растворимости. Полученную смесь спирта выделяют ректификацией. При этом, образуются побочные продукты из растворителя, сложная технология и увеличиваются энергетические затраты [22].

1. Известен способ получения триметилкарбинола (ТМК) реакцией изобутилена с водой при температуре от 50 °С до 90 °С с прямоточной подачей реагентов и заполненным катализатором реактор. Используют от 2 до 5 последовательных аппаратов с рассчитанной загрузкой катализатора. ТМК затем выделяют с помощью ректификации [30].

При этом, малая часть изобутилена переходит в побочные продукты – димеры и олигомеры изобутилена, которые ухудшают извлечение ТМК. Также снижается активность катализатора, производительность реакции через 6-8 тысяч часов эксплуатации. Затем выгружают катализатор и меняют на новый, тем усложняется технология [30].

Сухой изобутанол подавали через подогреватель в трубчатый реактор с неподвижным слоем, заполненный промышленным катализатором дегидратации γ -оксида алюминия (BASF AL-3996).

Температуру внутри реактора поддерживали на уровне 325 °С, а давление в реакторе было атмосферным.

Время контактирования изобутанола составляет 5 ч. В первую очередь в реакторе получали изобутилен и воду, которые разделяли в газожидкостном сепараторе при 20 °С.

Вода содержала менее 1 % мас. непрореагировавшего изобутанола, а конверсия составляла более 99,8 % мас. Анализ выходящего потока газовой фазы показал, что он содержит 95 % изобутена, 3,5 % 2-бутена (цис- и транс-) и 1,5 % 1-бутена [28].

Процесс для получения изобутилена, включающее приведение в контакт реагента, содержащего 2-бутанол и примерно 5 % воды с кислотным катализатором при температуре от 50 °С до 450 °С и давлении от 0,1 МПа до 20,7 МПа с получением продукта реакции, содержащего изобутилен [29].

2. Образуются сшитые полимеры, в которых содержатся ароматические группы с сульфогруппами. Такие соединения обладают повышенными стойкостями к высоким температурам.

Такой способ отличается в наличии ароматических групп сшивок с сульфогруппой, причем не менее 2. При этом, стремительно снижается концентрация ароматических групп, в которых есть хотя бы одна группа – SO_2OH .

Это достигается путем использования мономера, содержащего не менее двух сульфогрупп в ароматической группе, с последующим их преобразованием в $-\text{SO}_2\text{OH}$ -форму, а также глубоким сульфированием ароматических групп в полимере и удалением сульфогрупп из ароматических групп в сульфированном полимере, содержащем как минимум ди- и моносulfированные ароматические группы при повышенной температуре, предпочтительно выше 150 °С.

Полученные сульфоанионитные катализаторы могут быть использованы для проведения кислотно-катализируемых реакций при температурах до 180°С. Эти катализаторы содержат сшитый полимер с сульфированными ароматическими группами, где ароматические группы, имеющие как минимум две группы $-\text{SO}_2\text{OH}$, преобладают в значительной степени, предпочтительно до 100 %.

Прежде предложенные способы получения катализаторов имели недостаток в низкой термической стабильности, не превышавшей 120°С. При повышении температуры свыше 120°С происходило значительное десульфирование катализатора.

Авторы патента предложили новый метод получения термостойких сульфоанионитных катализаторов путем создания сшитых полимеров или их

композиций, содержащих сульфированные ароматические группы. Основной идеей метода является создание преобладания ароматических групп, содержащих как минимум две группы $-\text{SO}_2\text{OH}$, а также исключение или существенное уменьшение содержания ароматических групп с одной группой $-\text{SO}_2\text{OH}$. Для достижения этой цели используется особый мономер, содержащий ароматические группы с не менее чем двумя сульфогруппами в форме H^+ или H^- , которые затем превращаются в форму $-\text{SO}_2\text{OH}$. Вариантом метода также может быть глубокое сульфирование ароматических групп в полимере и удаление сульфогрупп из большинства ароматических групп, содержащих по одной сульфогруппе, при повышенной температуре, предпочтительно выше 150°C .

Для образования полимера после этого процесса, предлагается проводить сшивание полимерных цепей с использованием подходящего агента или метода, который исключает растворение или чрезмерное набухание полимерной матрицы и сульфированного катализатора в различных растворителях, таких как вода, углеводороды, спирты, эфиры, их смеси и растворы серной кислоты и SO_3 . В качестве агента для сшивания можно использовать соединения с двумя винильными группами, альдегиды или проводить радиационное сшивание.

Этот новый способ получения термостойких сульфоанионитных катализаторов представляет собой значимый прогресс в области каталитических материалов и может быть использован в различных промышленных процессах, требующих высокой степени термостабильности и эффективности катализаторов. [17]

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что осуществляют полимеризацию и/или поликонденсацию производных стирола и/или фенола, содержащих не менее двух групп $-\text{SO}_2\text{OH}$ и H -замещенных сульфогрупп в каждой или в большинстве ароматических групп» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что осуществляют преобладающее введение двух групп $-\text{SO}_2\text{OH}$ в сшитый

полимер стирола или алкилстирола и сополимер стирола и алкилстирола с дивинилбензолом или алкадиеном-1,3» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что осуществляют преобладающее введение двух групп $-SO_2OH$ в ароматические группы сшитого полимера или поликонденсата, нанесенного на поверхность пористых твердых гранул или иных форм с развитой поверхностью» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что осуществляют преобладающее введение двух групп $-SO_2OH$ в ароматические группы пористых гранул или иных форм, содержащих сшитый полимер винилароматического соединения в смеси с формующим полимерным материалом, например полиэтиленом и полипропиленом» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что осуществляют дополнительное сульфирование сульфоанионитных катализаторов, содержащих как минимум ароматические группы, имеющие одну группу $-SO_2OH$ или группу $-SO_2OX$, где X – металл или иной нейтрализующий заместитель» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что в качестве сульфорирующего агента используют влажный SO_3 , серную и хлорсульфоновую кислоты и растворы SO_3 в указанных кислотах, либо растворы указанных сульфорирующих агентов в органических растворителях, и сульфирование проводят при от $50\text{ }^{\circ}C$ до $200\text{ }^{\circ}C$ предпочтительно с постепенным повышением температуры» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что в катализаторе, содержащем одновременно ароматические группы с одной и двумя группами $-SO_2OH$, проводят десульфирование ароматических групп, содержащих по одной группе $-SO_2OH$ » [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что десульфирование ароматических групп, содержащих по одной группе $-SO_2OH$, проводят путем обработки катализатора водой, спиртом и

углеводородами при повышенной температуре, предпочтительно при температуре выше 160 °С» [17].

«Авторы патента предложили способ проведения кислотно-катализируемых реакций при температурах до 180 °С, заключающийся в том, что используют сульфоинитный катализатор, содержащий сшитый полимер с сульфированными ароматическими группами, в котором среди сульфированных ароматических групп существенно, предпочтительно до 100 %, преобладают ароматические группы, имеющие как минимум две группы - SO₂OH» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что кислотно-катализируемыми реакциями являются реакции превращения не третичных и/или третичных алкенов путем димеризации, олигомеризации, изомеризации со смещением кратной связи, гидратации, взаимодействия со спиртами, карбоновыми кислотами и альдегидами, алкилирования, в том числе ароматических соединений, причем при превращении не третичных алкенов поддерживают температуру от 100 °С до 180 °С, а при превращении третичных алкенов предпочтительно поддерживают от 50 °С до 100 °С» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что кислотно-катализируемыми реакциями являются реакции дегидратации спиртов, разложения эфиров, диоксанов и переэтерификации» [17].

«Как вариант предлагается способ, заключающийся в том, что первоначально проводят реакции при температуре ниже 150 °С, предпочтительно ниже 130 °С, в присутствии катализатора, содержащего одновременно ароматические группы с двумя и одной группами - SO₂OH, возможно с последующей нейтрализацией отделяемой от катализатора реакционной массы, а затем после того, как произойдет отщепление групп - SO₂OH как минимум от большей части моносulfированных ароматических групп катализатора, его используют для проведения реакций при температуре до 180 °С» [17].

«В присутствии катализаторов, получаемых предлагаемым способом, могут осуществляться любые реакции, катализируемые сильными кислотами, протекающие при температурах до 180°C (при относительно невысоких температурах), в частности реакции, протекающие с участием третичных, например нормальных, алкенов: позиционной (по положению кратной связи) изомеризации, димеризации, содимеризации и олигомеризации, алкилирования, гидратации, взаимодействия со спиртами и карбоновыми кислотами, реакции дегидратации спиртов и разложения эфиров, взаимодействия с альдегидами и разложения диоксанов, межмолекулярной дегидратации спиртов, переэтерификации» [17].

«Указанные примеры не исчерпывают всех возможных вариантов осуществления изобретения и возможно использование иных технических решений при соблюдении сути изобретения, изложенной в формуле изобретения» [17].

3. «Описан способ приготовления ионитного формованного катализатора для использования в различных процессах органического синтеза, таких как гидратация олефинов, этерификация, дегидратация спиртов, разложение эфиров и другие процессы, катализируемые ионитами. В данном изобретении используется смесь сополимера на основе стирола и дивинилбензола с термопластичным материалом, которая затем формуется методом экструзии и подвергается сульфированию, промывке и сушке. Предпочтительно использовать двойной макропористый сополимер стирола с дивинилбензолом совместно с тройным гелевым сополимером стирола, дивинилбензола и полярного мономера в определенном массовом отношении» [19].

«Технический результат этого изобретения заключается в повышении активности катализатора, причем известно, что каталитическая активность сульфокатионитов на основе макропористых сополимеров обычно значительно выше активности гелевых сульфокатионитов» [19].

«Для повышения активности катализатора разработан новый подход, который заключается в замене тройного сополимера стирола, дивинилбензола и полярного мономера двойным сополимером стирола и дивинилбензола с макропористой структурой. Это позволит значительно увеличить поверхность катализатора, что в свою очередь должно повысить его активность» [19].

Однако, при использовании макропористых сополимеров возникает проблема с их формованием вместе с термопластом, таким как полиэтилен. Удельная поверхность макропористых сополимеров существенно увеличивается при размоле, что делает их неоднородными и несообразными для формования вместе с термопластом в заданных пропорциях.

В связи с этим, для получения формованного продукта из данного сополимера и термопласта, необходимо увеличивать количество термопласта в смеси для формования, что негативно сказывается на качестве катализатора и его активности.

Таким образом, данный подход не предоставляет возможности получить катализатор с повышенной активностью.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что для дальнейшего повышения активности катализатора требуется проводить дальнейшие исследования и разработки, ориентированные на обход данной проблемы формования макропористых сополимеров с термопластом.

Предложенный способ приготовления ионитного формованного катализатора для органического синтеза звучит как перспективное улучшение в области катализа.

Использование двойного макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом вместе с тройным гелевым сополимером стирола, дивинилбензола и полярного мономера определенных соотношениях позволяет получить катализаторы с нужными свойствами. Изложенные вами преимущества формованных ионитных катализаторов с небольшим размером гранул также интересны и могут дать значительные практические выгоды при осуществлении каталитических процессов.

В частности, уменьшенное гидродинамическое сопротивление, устойчивость к физическим нагрузкам и удобство работы с катализатором представляют собой важные параметры, влияющие на эффективность использования этих материалов в реакторах.

Таким образом, предложенный способ не только дает катализаторы с повышенной активностью, но также и обеспечивает удобство их дальнейшего применения в каталитических процессах.

Для достижения указанного результата предлагается способ приготовления ионитного формованного катализатора для органического синтеза.

Он осуществляется путем смешения сополимера на основе стирола и дивинилбензола с термопластичным полимерным материалом, формования полученной смеси методом экструзии, а затем сульфирования, промывки и сушки.

Главной особенностью этого способа является использование двойного макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом в смеси с тройным гелевым сополимером стирола, дивинилбензола и полярного мономера в массовом отношении от 1:4 до 4:1 в качестве сополимера на основе стирола и дивинилбензола [34].

«После сульфирования концентрированной серной кислотой формованных гранул, получается катализатор, имеющий ПСОЕ от 3,8 до 4,0 мг·экв/г и каталитическую активность в дегидратации ТБС от 80 до 85 %» [34].

«Кроме того, предлагаемый способ позволяет получить катализатор с частицами размером 2×2 мм и меньше, что приводит к значительному повышению активности катализатора. Например, в процессе дегидратации ТБС активность составляет от 90 до 93 %» [34].

Такой же активностью в данном процессе обладают и макропористые сульфокатиониты, например КУ-23 с размером частиц от 0,3 до 1,25 мм [34].

«Формованные ионитные катализаторы с небольшим размером гранул (диаметр от 1,5 до 3 мм, длина от 2 до 5 мм) при равной каталитической активности превосходят стандартные катиониты удобством работы с ними.

Они имеют меньшее гидродинамическое сопротивление, не подвергаются растрескиванию, истиранию и разрушению в процессе работы, а также не требуют специальных устройств для удержания мелких частиц катализатора» [18].

Такой способ приготовления катализатора хорошо подходит для проведения органических синтезов.

Достигается с помощью смешивания винилбензола и диэтилбензола в виде сополимера с материалом из полимерной основы с помощью экструзии, присоединения сульфогрупп, обработкой воды и удалением влаги.

4. Изобретение относится к каталитической химии, в частности к способу получения сульфокатионных катализаторов и может найти применение в нефтехимической, химической отраслях промышленности в качестве катализатора для органического синтеза, для процесса дегидратации триметилкарбинола в изобутилен, получения МТБЭ.

Задачей, решаемой в изобретении, является разработка способа получения катализатора для дегидратации спиртов и этерификации, который улучшает физико-химические и каталитические свойства катализатора посредством модифицирования структуры катализатора.

Для решения поставленной задачи в способе приготовления катализатора дегидратации спиртов и этерификации путем обработки серной кислотой (сульфирования) отхода переработки древесины – сульфированных лигнинов (лигносульфонатов), последующей промывкой водой для удаления избытка серной кислоты и сушкой.

Согласно изобретению сульфирование ведут при температуре при температуре от 50 °С до 75 °С, а также вводят дополнительную стадию паровой обработки при температуре от 100 °С до 130 °С для изменения структуры катализатора и повышения термостабильности катализатора.

Обработка при низких температурах паром позволяет предварительно активировать полимерные компоненты древесины.

В результате низкотемпературной паровой обработки образуется лигноцеллюлозный материал с увеличенной удельной поверхностью частиц с незначительно измененным каркасом.

Водяной пар подавляет образование нежелательных сульфида и тиосульфата натрия, при этом продолжительность активации водяным паром влияет на образование микро- и мезопор [19].

Полученный данным способом катализатор имеет стабилизированную структуру за счет предварительной частичной деполимеризации фрагментов углеродной матрицы и удаления из состава катализатора летучих серосодержащих и органических соединений на стадии паровой обработки.

В таблице 1 представлены физико-химические и каталитические свойства катализатора.

Таблица 1 – Список свойств катализатора при различных опытах [19]

Список свойств	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4
Полная статическая обменная емкость, ммоль/г	5,1	3,8	4,5	4,9
Конверсия ТМК	43,2	60,2	87,1	89,1
Селективность катализатора за первый проход, %	100	100	100	100
Селективность катализатора за первый проход, %	53,2	100	100	100
Состав продуктов после пятого прохода	Изобутилен, вода, 2-бутен, метилформиат, ацетон, 3-метокси-3-метил-2-бутанол	Изобутилен, вода	Изобутилен, вода	Изобутилен, вода

Катализатор термостабилен при температурах до 130°C, имеет длительный срок службы, несмотря на снижение общего количества активных

центров, имеет высокую активность за счет доступности имеющихся активных центров.

Сульфокатионитный катализатор испытывают на лабораторной установке, состоящей из круглодонной колбы объемом 250 см³, шарикового холодильника длиной 300 мм, заполненного стеклянной насадкой или фарфоровыми бусами размером 5×10 мм, газоотводной трубки и градуированного приемника вместимостью 50 см³ с ценой деления 0,2 см³. Реакцию дегидратации триметилкарбинола проводят на водяной бане. Исходное сырье – азеотропная смесь триметилкарбинола и воды.

Продукт реакции – изобутилен – отбирается в градуированный приемник.

Вывод: провели литературный обзор, рассмотрели физико-химические процессы, провели патентный поиск.

2 Технологическая часть

2.1 Описание технологической схемы

Имеется технологический процесс извлечения изобутилена из изобутиленосодержащих фракций, который состоит из нескольких стадий:

– гидратация изобутилена с получением слабого водного раствора триметилкарбинола (ТМК) и его концентрирование с получением азеотропа ТМК;

– дегидратация азеотропа ТМК в изобутилен, ректификация и азеотропная осушка изобутилена;

– очистка фузельной воды от ионов серной кислоты.

На рисунке 18 изображена стадия получения трет-бутанола через присоединение воды к изобутилену.

«Гидратация изобутилена с получением слабого водного раствора триметилкарбинола (ТМК) и его концентрирование с получением азеотропа ТМК» [21].

«Сырье – изобутан-изобутиленовая фракция поступает в емкость Е-1, предварительно охладившись в холодильнике Т-3 за счет подачи обратной воды в межтрубное пространство холодильника. Имеется возможность использовать в качестве сырья бутулен-изобутиленовую фракцию» [21].

«Гидратация изобутилена проводится в одном или одновременно в двух, последовательно или параллельно работающих, вертикальных цилиндрических аппаратах Р-5/І, Р-5/ІІ» [21].

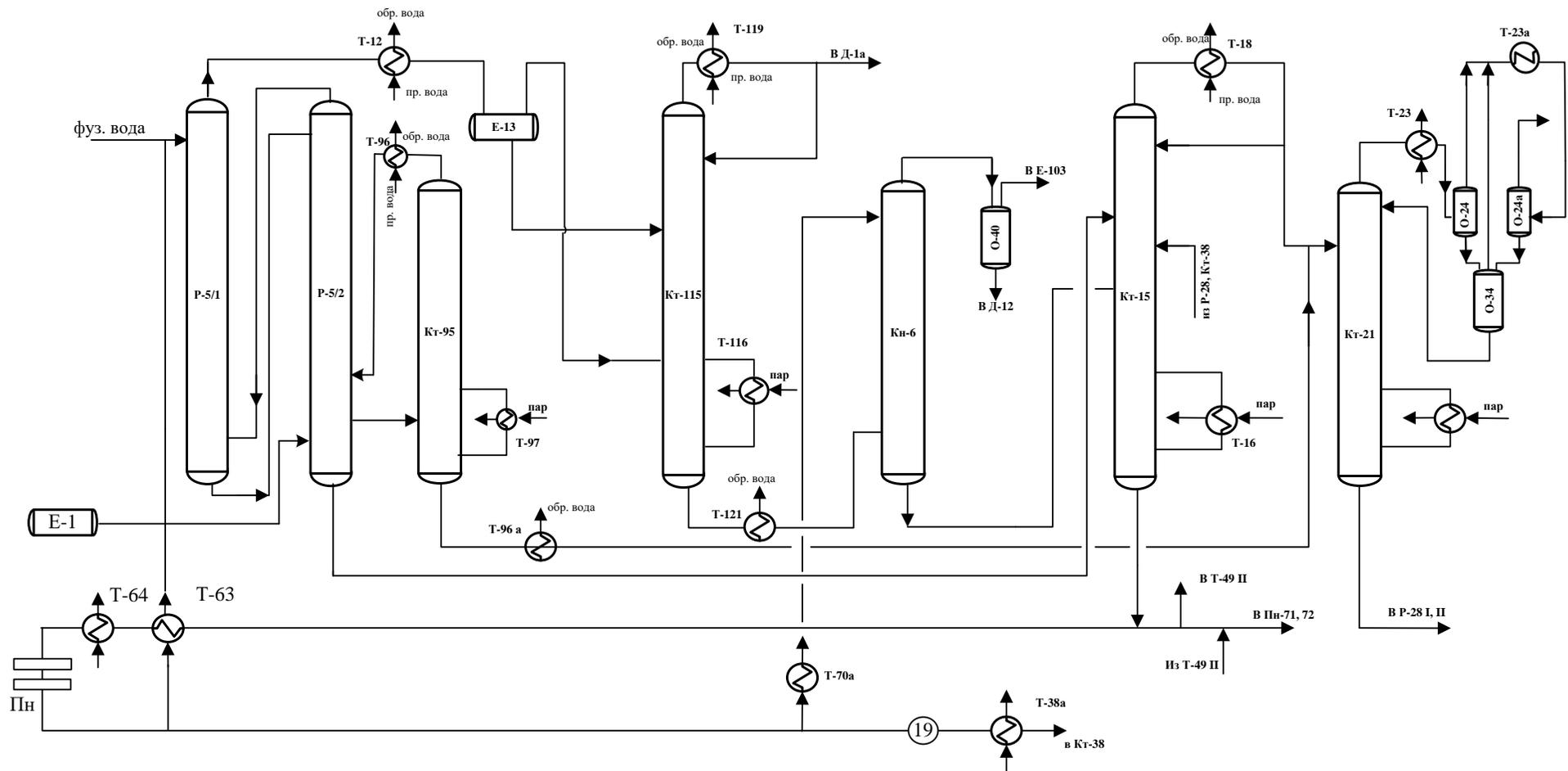


Рисунок 18 – Стадия гидратации изобутилена [21]

«Последовательная работа гидрататоров предусмотрена для увеличения выпуска изобутилена-ректификата. Последовательное соединение гидрататоров Р-5/І,ІІ с промежуточным выводом углеводородного потока над первым слоем катализатора в Р-5/ІІ и получением концентрированного ТМК обеспечивает высокую степень извлечения изобутилена при значительно меньшей подаче воды на стадию гидратации. В связи с этим можно уменьшить объемное соотношение воды с 1:8 до 1:3 (углеводородной фракции С₄ и парового конденсата)» [21].

«Гидратация изобутилена из изобутилен-содержащих фракций проводится в Р-5/І и Р-5/ІІ на катализаторе КУ-2-23ФПП, который располагается в средней части аппарата: Р-5/І – пятью слоями по 2 м высотой каждый; Р-5/ІІ – четыре слоя катализатора, между 1 и 2 слоем катализатора установлена «глухая» тарелка по углеводородам» [21].

«Сырье из емкости Е-1 насосом Н-2 подается в нижнюю часть гидрататоров Р-5/І,ІІ. Пройдя слой катализатора, возвратная углеводородная фракция отслаивается в верхней части гидрататоров Р-5/І,ІІ и поступает через теплообменник Т-12/І,ІІ по уровню раздела фаз в отстойник Е-13» [21].

«Вода на гидратацию подается в гидрататоры Р-5/І и Р-5/ІІ через верхнее распределительное устройство насосом Н-70 из емкости Е-69, предварительно пройдя теплообменник Т-63, где подогревается встречным потоком фузельной воды, поступающей из куба колонны Кт-15» [21].

«Из нижней части гидрататоров водный раствор триметилкарбинола (ТМК) направляется на ректификацию в колонну Кт-15» [21].

«Для достижения максимальной степени извлечения изобутилена предусмотрен промежуточный отбор углеводородной фракции, содержащий триметилкарбинол, из гидрататора Р-5/ІІ. Для вывода ТМК между І и ІІ слоями катализатора установлена «глухая» тарелка. Под «глухой» тарелкой реакционная смесь расслаивается на углеводородный слой, содержащий ТМК, и водно-спиртовый слой» [21].

«Углеводородный слой из-под «глухой» тарелки Р-5/II поступает на ректификацию от ТМК в колонну КТ-95» [21].

«Колонна КТ-95 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство кипятильника Т-97» [21].

«Пары углеводородов с верха колонны КТ-95 поступают в конденсатор Т-96, охлаждаемый оборотной водой. Дистиллят из конденсатора Т-96 самотеком поступает в емкость Е-98, откуда насосом Н-99 в постоянном количестве подается в качестве флегмы в КТ-95, а избыток углеводородной фракции подается на «глухую» тарелку в гидрататор Р-5/II» [21].

«Кубовый продукт колонны КТ-95 поступает через теплообменник Т-96а в емкость Е-19» [21].

«При последовательной работе гидрататоров Р-5/I,II весь объем исходного сырья из емкости Е-1 насосом Н-2 подается в нижнюю часть гидрататора Р-5/II через распределительное устройство. Углеводородный поток по уровню раздела фаз поступает в ректификационную колонну КТ-95, где кубом получают концентрированный ТМК, а верхом отгоняются углеводороды С₄. Дистиллят колонны КТ-95 возвращается в гидрататор Р-5/II над «глухой» тарелкой. Кубовый продукт колонны КТ-95 направляется в емкость Е-19. Пройдя верхние слои катализатора, углеводородная С₄ фракция выделяется из реакционной смеси и собирается в верхней части гидрататора Р-5/II, откуда насосом Н-5а по уровню раздела фаз подается в нижнюю часть гидрататора Р-5/I. В верхней части гидрататора Р-5/I отработанные углеводороды выделяются из реакционной смеси, отслаиваются от механически унесенной воды и по уровню раздела фаз выводятся через холодильник Т-12 в отстойник Е-13» [21].

«Вода на гидратацию подается в верхнюю часть гидрататора Р-5/I через распределительное устройство насосом Н-70 из емкости Е-69, предварительно пройдя теплообменник Т-63, где подогревается встречным потоком фузельной воды, поступающей из куба колонны КТ-15» [21].

«Из нижней части гидрататора Р-5/І водный поток, содержащий слабый раствор ТМК, самотеком подается в верхнюю часть гидрататора Р-5/ІІ через распределительное устройство. Из нижней части гидрататора Р-5/ІІ водный раствор ТМК направляется на ректификацию в колонну Кт-15» [21].

«Колонна Кт-115 предназначена для ректификации углеводородной фракции С₄ от ТМК и димеров. Колонна Кт-115 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-116» [21].

«Пары углеводородов с верха колонны Кт-115 поступают в конденсатор Т-119, охлаждаемый оборотной водой. Сконденсированные углеводороды из конденсатора Т-119 поступают в сборник Е-118, откуда после отстоя от воды углеводороды самотеком поступают в емкость Е-118а. Из емкости Е-118а углеводороды насосом Н-117 в постоянном количестве подаются в качестве флегмы в колонну Кт-115, а избыток по уровню в Е-118а отводятся: бутилены и изобутан-возврат на склад. Кубовый продукт колонны Кт-115, пройдя холодильник Т-121, охлаждаемый оборотной водой, поступает в куб промывной колонны Кн-6 для отмывки димеров от ТМК» [21].

«Фузельная вода на отмывку подается на верх колонны Кн-6 насосом Н-70а из емкости Е-69, предварительно пройдя теплообменник Т-70а, в трубное пространство которого подается оборотная вода» [21].

«В верхней части колонны Кн-6 отслаиваются отмытые от ТМК димеры изобутилена, которые по уровню раздела фаз поступают в отстойник О-40. Газообразные углеводороды с верха отстойника О-40 выводятся в емкость Е-103. Водный раствор ТМК из куба Кн-6 поступает на ректификацию в колонну Кт-15» [21].

«Водный раствор ТМК из куба гидрататора Р-5 подается на питание колонны Кт-15 на одну из тарелок 12, 18 или 22 в зависимости от содержания ТМК. Колонна Кт-15 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-16» [21].

«Паровой конденсат после испарителя Т-16 собирается в сборник Е-16а, откуда самотеком поступает по коллектору в емкость Е-106, пройдя предварительно холодильник Т-105» [21].

«С верха колонны КТ-15 пары азеотропа ТМК–вода и легкие углеводороды С₄ поступают в конденсатор Т-18, в трубное пространство которого подается обратная вода. Конденсат из Т-18 самотеком поступает в сборник Е-19, несконденсированные легкие углеводороды из сборника Е-19 поступают в испаритель Т-23а для конденсации ТМК» [21].

«Азеотроп ТМК из сборника Е-19 насосом Н-20 в постоянном количестве подается в виде флегмы на верх колонны КТ-15. Избыток по уровню в сборнике Е-19 подается в колонну КТ-21 для отгонки растворенных углеводородов. На питание колонны КТ-15 постоянно подаются на отпарку фузельная вода из куба дегидрататора Р-28/І,ІІ насосом Н-37 и избыток циркуляционной воды с ТМК из куба промывной колонны КТ-38 насосом Н-39» [21].

«Из куба колонны КТ-15 часть фузельной воды насосом Н-17 по уровню в кубе колонны КТ-15 подается в теплообменник Т-63 и далее через холодильник Т-64 в фильтры-отделители Пн-71 и Пн-72 на очистку от анионов серной кислоты. Другая часть насосом Н-17 подается в испаритель Т-49/ІІ для обогрева колонны КТ-48, после чего также поступает через аппараты Т-63 и Т-64 на очистку» [21].

«Колонна КТ-21 предназначена для отгонки растворенных углеводородов С₄ из азеотропа ТМК» [21].

«Колонна КТ-21 обогревается паром через испаритель Т-22. Конденсат после испарителя Т-22 через конденсатоотводчик отводится в коллектор сбора конденсата в емкость Е-106, пройдя предварительно холодильник Т-105» [21].

«С верха колонны КТ-21 выходят пары азеотропа ТМК и фракции С₄, которые поступают в конденсатор Т-23, охлаждаемый обратной водой» [21].

«Конденсат из Т-23 самотеком поступает в сепаратор О-24, откуда жидкость сливается в отстойник О-34. Несконденсировавшиеся углеводороды С₄ и ТМК поступают в испаритель Т-23а» [21].

«При завышении давления в колонне КТ-21 до 1,0 кгс/см² срабатывает блокировка и автоматически закрывается клапан на подаче пара в кипятильник Т-22» [21].

«Сконденсировавшиеся ТМК и углеводороды С₄ из испарителя Т-23а поступают в сепаратор О-24а, откуда жидкий ТМК сливается в отстойник О-34, а газообразные углеводороды выводятся на факел. Азеотроп ТМК из отстойника О-34 насосом Н-41 подается в виде флегмы в колонну КТ-21» [21].

2.2 Дегидратация азеотропа ТМК в изобутилен, ректификация и азеотропная осушка изобутилена

На рисунке 19 изображены стадии отщепления воды от трет-бутанола и выделения изобутилена путем ректификации.

«Азеотроп ТМК из куба колонны КТ-21 и сборника Е-126 подается в дегидрататор Р-28, где на катализаторе КУ-2-23ФПП, расположенном в верхней части аппарата, производится дегидратация триметилкарбинола в изобутилен» [21].

«Имеется возможность параллельной работы дегидрататоров Р-28/І и Р-28/ІІ. Параллельная работа дегидрататоров предусмотрена для увеличения выхода изобутилена. Обогрев дегидрататора Р-28 осуществляется паром через испаритель Т-29. Конденсат из испарителя Т-29 самотеком поступает в сборник Е-29а, откуда по коллектору сливается в емкость Е-106. Пары изобутилена, ТМК и воды с верха дегидрататора Р-28 поступают в парциальный конденсатор Т-30, охлаждаемый обратной водой, в котором происходит конденсация паров ТМК и воды» [21].

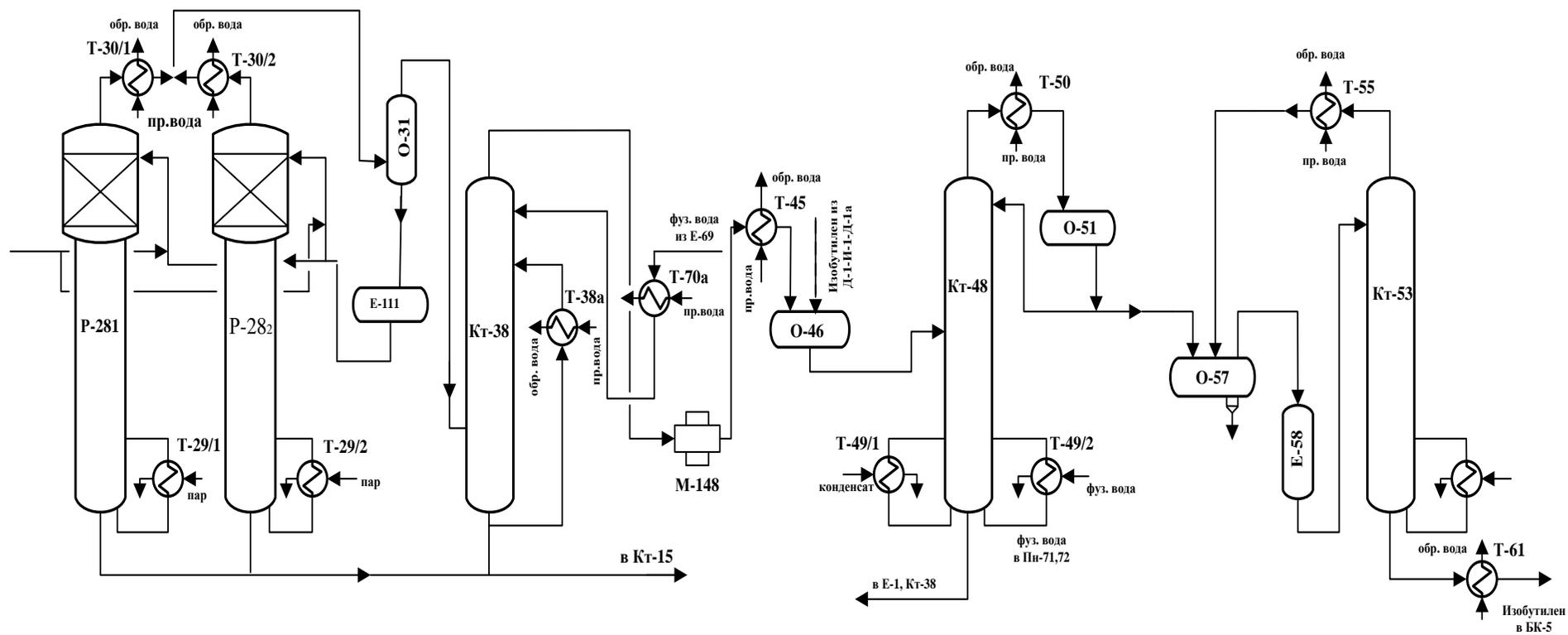


Рисунок 19 – Стадии дегидратации триметилкарбинола и выделения изобутилена [21]

«Парожидкостная смесь из конденсатора Т-30 поступает в сепаратор О-31, где происходит отделение газообразного изобутилена от жидкости. Жидкая фаза триметилкарбинол – вода поступает в емкость Е-111, откуда насосом Н-112 подается в дегидрататор Р-28 на орошение слоя катализатора. С целью увеличения производительности дегидрататоров Р-28/І, ІІ имеется возможность подачи триметилкарбинола от Н-25 в линию флегмы дегидрататоров» [21].

Пары изобутилена из сепаратора О-31 поступают в куб колонны КТ-38.

«Колонна КТ-38 предназначена для отмывки изобутилена от ТМК водой, имеет 14 колпачковых тарелок. На отмывку на верх колонны КТ-38 насосом Н-70а из емкости Е-69 подается фузельная вода, предварительно пройдя холодильник Т-70а, в трубное пространство которого подается обратная охлаждающая вода. Циркуляция фузельной воды по колонне КТ-38 производится насосом Н-39 по схеме» [21]:

«куб КТ-38 → насос Н-39 → теплообменник Т-38а → 12-ая тарелка КТ-38».

«В колонну КТ-38 предусмотрена подача кубовых колонны КТ-48, а также воды и ТМК из отстойных зон аппаратов О-46, Е-51 и О-57 на отмывку от ТМК. Пары изобутилена после отмывки в колонне КТ-38 поступают в газосепаратор О-212, где отделяются от капель жидкости. Далее газообразный изобутилен через буферную емкость поступает на всас 1-й ступени компрессора М-148/1 (М-148/2), где сжимается до давления не более 0,3 МПа ($3,0 \text{ кгс/см}^2$) и подается в промежуточный холодильник. В промежуточном холодильнике газ охлаждается обратной водой, подаваемой в трубное пространство, после чего поступает на всас 2-й ступени компрессора, где сжимается от 0,35 до 0,65 МПа (от $3,5$ до $6,5 \text{ кгс/см}^2$) и направляется в концевой холодильник. Охлаждение газов в концевом холодильнике осуществляется охлаждающей водой, подаваемой в трубное пространство. Из концевого холодильника газ через газосепаратор О-149 направляется в конденсатор Т-45, или, минуя Т-45, в испаритель Т-49/1. Из газосепаратора О-149 унесенное

из компрессора с газом масло периодически передавливается в емкость Е-241» [21].

«При работе компрессора М-148/3 газообразный изобутилен из газосепаратора О-212 поступает на всас компрессора М-148/3. Сжатый изобутилен поступает в газоохладитель Т-148. Охлаждение газов в газоохладителе Т-148 осуществляется оборотной водой, подаваемой в трубное пространство. Из газоохладителя Т-148 изобутилен через газосепаратор О-149 направляется в конденсатор Т-45» [21].

«В случае понижения давления на всасе компрессора М-148/3 газ с нагнетания перепускается на всас компрессора через холодильник Т-214. На линии перепуска газа с нагнетания на всас установлен противопомпажный клапан» [21].

«В емкости Е-241 производится отпарка углеводородов из масла за счет подачи пара или парового конденсата в змеевик аппарата. Из емкости Е-241 отработанное масло сливается в бочки и отправляется на регенерацию» [21].

«Водный слой из отстойной части газосепаратора О-212 и буферной емкости на всасе компрессора периодически сбрасывается через гидрозатвор в химически загрязненную канализацию (ХЗК)» [21].

«Скомпримированный изобутилен через газосепаратор О-149 поступает в конденсатор Т-45, охлаждаемый оборотной водой. Сконденсированный изобутилен самотеком поступает в отстойник О-46. Отстоявшаяся вода собирается в отстойной зоне отстойника О-46. Имеется возможность подачи скомпримированного изобутилена из О-149 в Т-49/І, минуя Т-45, О-46 и насосы Н-47. В отстойник О-46 предусмотрена возможность приема некондиционного изобутилена из куба колонны Кт-53» [21].

«Колонна Кт-48 предназначена для ректификации изобутилена от димеров и ТМК» [21].

«Обогрев колонны Кт-48 производится подачей фузельной воды в испаритель Т-49/ІІ и парового конденсата в испаритель Т-49/1» [21].

«Пары изобутилена-ректификата с верха колонны поступают в конденсатор Т-50, охлаждаемый оборотной водой. Сконденсированный изобутилен сливается в отстойник Е-51, откуда насосом Н-52 подается в виде флегмы в колонну Кт-48, а избыток – в отстойник О-57 для более полного расслоения и отстоя воды» [21].

«Водный слой из отстойника Е-51 поступает в колонну Кт-38. Кубовая жидкость из колонны Кт-48 отводится в колонну Кт-38, в емкость Е-1» [21].

«Водный слой из отстойника О-57 поступает в колонну Кт-38, а изобутилен-ректификат через боковой штуцер переливается в сборник Е-58. Уровень изобутилена-ректификата в сборнике Е-58 поддерживается регулятором поз. 858, клапан которого установлен на линии подачи изобутилена-ректификата насосом Н-59 в колонну азеотропной осушки Кт-53» [21].

«Колонна Кт-53 предназначена для азеотропной осушки изобутилена, имеет 39 колпачковых тарелок» [21].

«Обогрев колонны Кт-53 производится паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-54. Пары изобутилена с верха колонны Кт-53 поступают в конденсатор Т-55» [21].

«Сконденсированный азеотроп изобутилен-вода самотеком сливается в отстойник О-57 для отслаивания изобутилена от воды» [21].

«Осушенный изобутилен-ректификат из куба колонны Кт-53 насосом Н-60 через холодильник Т-61, в трубное пространство которого поступает оборотная вода, подается на производство бутылкаучука или на склад» [21].

2.3 Приготовление катализатора

Для получения изобутилена из углеводородных фракций используют сульфокатионитные катализаторы. В промышленности применяют формованные на порошкообразном полипропилене катализаторы на основе

гелевых сульфокатионитов КУ-2 и макропористых сульфокатионитов КУ-23 [25].

Активной частью катализатора в реакциях гидратации и дегидратации является катионит, а полипропилен выполняет роль связующего элемента [20].

Загружаются расчетные количества катионитов и полипропилена в барабан-смеситель № 302/1 и далее начинают перемешивать тщательно в течении некоторого времени. Далее смесь выгружают в бункер-дозатор № 303/1 и дозируют в пресс № 304/1 [25].

При помощи валов катализаторная масса подается через 4 идущие рядом зоны с обогревом, где происходит гранулирование катализатора [25].

Пройдя все зоны, катализаторная масса нагревается, полипропилен плавится, образуемая пастообразная масса под избыточным давлением продавливается через фильеру [25].

На выходе из фильеры давление резко падает до атмосферного, оставшаяся влага испаряется, пары воды взрыхляют катализаторную массу, образуя поры разных размеров, формируя развитую активную поверхность формованного катализатора [21,24].

Длина гранул катализатора на выходе регулируется числом оборотов вращающегося ножа [25].

Чтобы не слипались гранулы сформованного катализатора, подается разбрызгиванием вода, которая резко охлаждает гранулы катализатора и смывает их на вибросито [25].

На вибросите № 305/1 формованные гранулы катализатора отделяются от воды и мелкой крошки и загружаются в тару, и далее отправляются на склад.

Отделившаяся вода стекает в лабиринтную емкость № 306/1, где отфильтровывается от примесей и сливается в ливневую канализацию [25].

На рисунке 20 приведена технологическая схема приготовления катализатора.

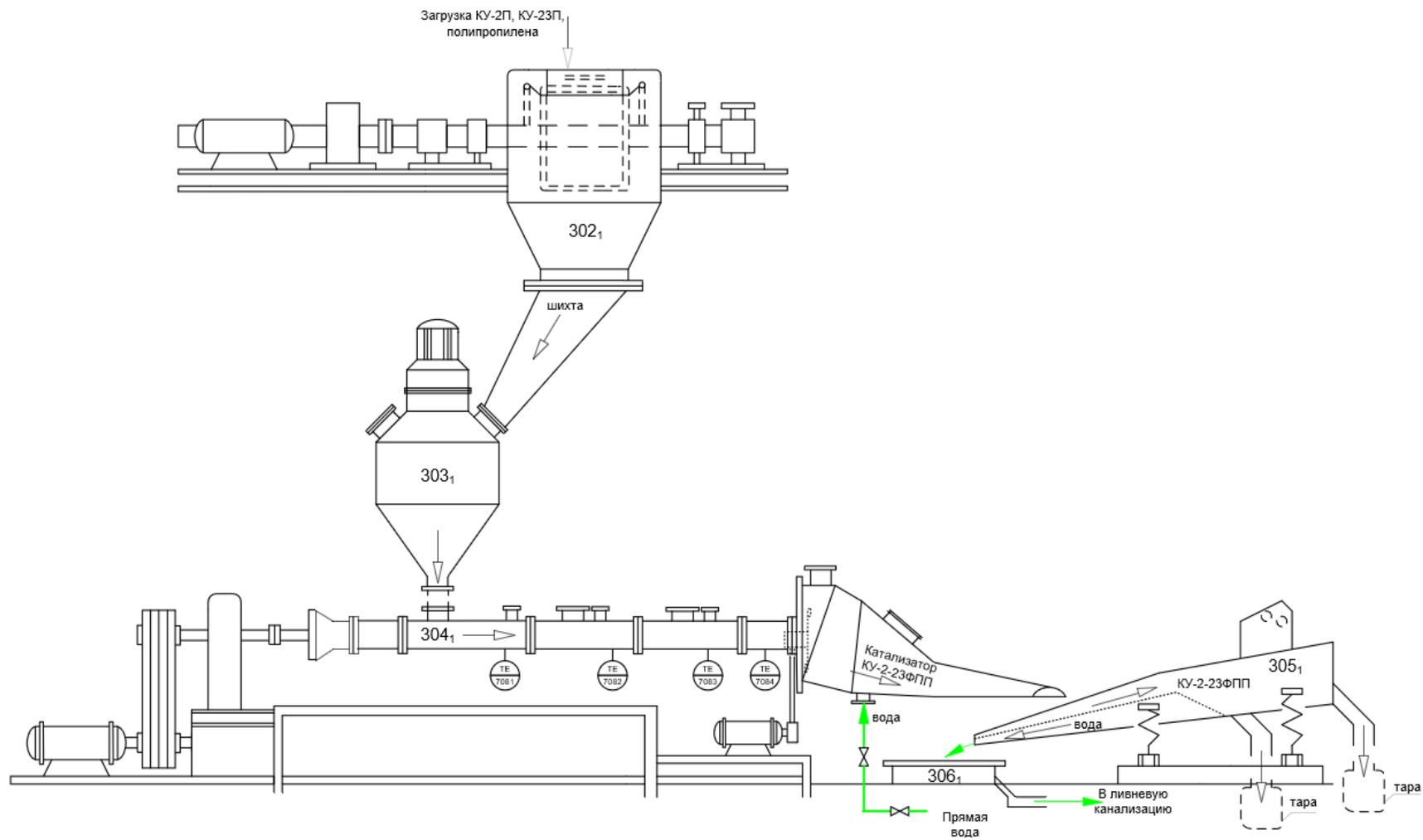


Рисунок 20 – Технологическая схема приготовления катализатора [25]

В таблице 2 указываются характеристики катализатора.

Таблица 2 – Характеристика катализатора [21]

Наименование	Показатели обязательные для проверки	Регламентируемые проверки	
Катализатор КУ-2-23ФПП	Полная статическая обменная емкость	Внешний вид	Гранулы в форме цилиндров светло-серого или светло-желтого цвета
		Диаметр гранул	6-9
	Каталитическая активность	Длина гранул	5-15
		Полная статическая обменная емкость ммоль/г, не менее	70
	Насыпная плотность	Каталитическая активность, %, не менее	60
		Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0.6
	Массовая доля влаги	Набухание в воде, %	100
		Удельный объем набухшего в воде формованного катализатора, см ³ /г	3,8-4,8

«Ионообменные смолы, которые применяются в качестве катализаторов, представляют собой синтетические иониты. Они являются высокомолекулярными полиэлектролитами, не растворимыми в воде и органических растворителях, и способны обменивать подвижные ионы при контакте с растворами электролитов. В зависимости от типа ионогенной группы, их разделяют на аниониты и катиониты» [25].

«Применение ионитов в процессе дегидратации приводит к более низкой рабочей температуре по сравнению с обычными оксидными катализаторами, используемыми в гетерогенном катализе.

Они также позволяют избежать агрессивной среды в реакторе и обеспечивают селективное, а иногда более быстрое протекание процесса дегидратации, что приводит к увеличению выхода целевых продуктов» [25].

«КУ-23, используемые вами катиониты, являются структурированным полимером, полученным суспензионной сополимеризацией стирола и дивинилбензола. Сульфо-группы вводятся в сополимер путем сульфохлорирования с последующим омылением продукта реакции» [25].

«Отмечается, что КУ-23 обладает макропористой структурой, что представляет собой систему, где твердая фаза пронизана порами, достигающими нескольких десятков нм» [25].

«Эти макропористые ионообменные смолы являются агломератами беспорядочно упакованных сферолитов, между которыми присутствует непрерывная сеть пор. Они также обладают наибольшей механической прочностью по сравнению с гелевидными ионитами (рисунок 21)» [25].

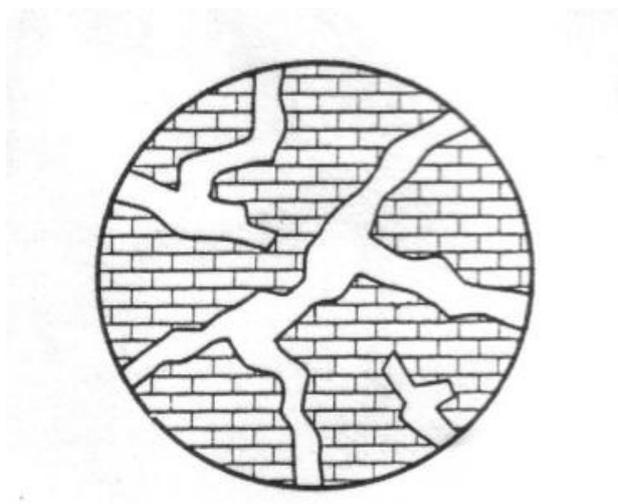


Рисунок 21 – Макропористая структура ионита [25]

Катализатор КУ-23 изготавливается сферического вида в желтом и коричневом цветах. На рисунке 22 представлена следующая форма катализатора [25]:

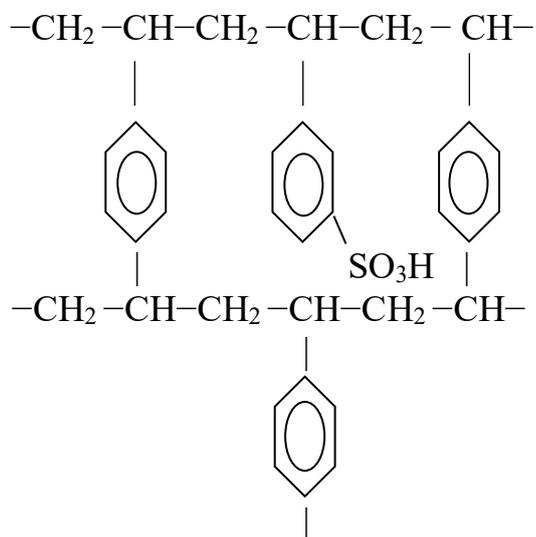


Рисунок 22 – Структурная формула катализатора [25]

3 Экспериментальная часть

3.1 Характеристика исходных веществ

Для экспериментов мы использовали катализатор формованный на полипропилене КУ-2-23ФПП и азеотропную смесь триметилкарбинол-вода. Ниже приведены основные требования катализатора КУ-2-23ФПП ТУ 2174-001-97968441-2012 в таблице 3 и триметилкарбинола ТУ 2632-127-44493179-08 приведены в таблице 4.

Таблица 3 – Характеристика катализатора КУ-2-23ФПП [25]

Показатель	Значение
Диаметр гранул, мм	5-9
Длина гранул, мм	5-15
Массовая доля рабочей фракции не менее, %	70
Полная статическая обменная ёмкость (ПСОЕ) не менее, ммоль/г	3,0
Каталитическая активность не менее, %	60
Насыпная плотность не более, г/мл	0,6
Массовая доля влаги не более, %	25
Набухание в воде, %	100
Удельный объём набухшего в воде формованного катализатора, мл/г	3,5-4,8
Увеличение высоты слоя катализатора при его набухании не менее, %	50

Основные требования ТУ 2632-127-44493179-08 триметилкарбинола приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика триметилкарбинола [26]

Показатель	Значение
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Массовая доля основного вещества, %	99,5
Плотность при 20 °С, г/мл	0,780-0,783
Показатель преломления	1,386-1,387
Температура кристаллизации, °С	23,5-25,5
Массовая доля воды, %	0,1
Массовая доля кислот, %	0,001
Массовая доля нелетучего остатка, %	0,001

3.2 Методики проведения эксперимента

3.2.1 Определение полной статической обменной ёмкости катализатора

Испытание полной статической обменной емкости катализатора КУ-2-23ФПП проводили согласно ГОСТ 20255.1-74, ГОСТ 20255.2-74 [22,23].

Этот стандарт распространяется на иониты и устанавливает метод определения статической обменной ёмкости.

Методика заключается в количестве определяемых ионов электролита, поглощаемых из раствора ионита с постоянным объёмом раствора электролита.

Для определения обменной ёмкости применяют:

- 0,1 Н раствор NaOH;
- 0,1 Н раствор HCl;
- индикатор смешанный, состоящий из метилового красного и метиленового голубого;
- бюретка, объёмом 25 мл;
- воронка стеклянная;
- колбы конические, объёмом 250 мл;

- колбы плоскодонные, объемом 250 мл;
- пипетки по 25 мл;
- стаканы стеклянные по 100 мл.

Берут сухую плоскодонную колбу вместимостью 250 мл и приливают для катионита 100 мл 0,1 Н раствора едкого натрия.

Ионит массой $(2 \pm 0,1)$ г загружают в колбу так, чтобы он с избытком покрывался раствором щелочи.

Колбу плотно закрывают, перемешивают 2 ч. По истечении указанного срока отбирают пипеткой 25 мл раствора и титруют его раствором соляной кислоты 0,1 Н в присутствии трех капель смешанного индикатора.

Полную статическую обменную емкость (ПСОЕ) катионитов в ммоль/г вычисляют по формуле 3 [22]:

$$\text{ПСОЕ} = \frac{100 - 4 \cdot V}{m_{\text{кат.}}} \cdot 0,1, \quad (3)$$

где ПСОЕ – полная статическая ёмкость, ммоль/г;

V – объем 0,1 Н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл;

$m_{\text{кат.}}$ – масса катализатора, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

3.2.2 Определение каталитической активности катализатора

Каталитическую активность катализатора КУ-2-23ФПП оценивали по степени дегидратации трет-бутилового спирта (ТБС) в статических условиях при температуре кипения азеотропа триметилкарбинол (ТМК) – вода.

Для определения каталитической активности катализатора применяли:

- колба круглодонная с 3-мя горловинами;
- обратный холодильник;
- цилиндры, объёмом 250 мл;
- термометр;
- термостат;
- стеклянный стакан, объёмом 50 мл.

В колбу загружали навеску сухого катализатора массой $(3,0 \pm 0,1)$ г и рассчитанное количество объёма азеотропа триметилкарбинол – вода, и нагревали до температуры кипения.

Выделяющийся в ходе реакции изобутилен проходил через обратный холодильник, где конденсировались пары воды, и по короткой трубке сифона поступал в мерный сосуд, заполненный водой. Вода выходила через длинную трубку сифона и заполняла цилиндр. По истечении некоторого времени измеряли объём выделившегося изобутилена по объёму вытесненной воды.

Объём выделившегося изобутилена приводили к нормальным условиям по формуле 4:

$$V_{\text{н.у.}} = 22,4 \cdot \frac{(273+t) \cdot 760}{273 \cdot P_{\text{лаб.}}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{н.у.}}$ – объём выделившегося изобутилена за время реакции, л/моль;

t – температура реакции, °С.

$P_{\text{лаб.}}$ – давление воздуха в лабораторных условиях, мм рт.ст.;

$P_{\text{н.у.}}$ – давление воздуха при нормальных условиях, мм рт.ст [22].

Скорость реакции определяли по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости объема выделившегося изобутилена от времени реакции и пересчитывали по формуле 5:

$$\omega = \frac{tg \alpha}{V_{н.у.} \cdot 1000 \cdot 60 \cdot V_{см.}}, \quad (5)$$

где ω – скорость реакции, $\frac{\text{моль}}{(\text{л} \cdot \text{с})}$;

$tg \alpha$ – тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой, мл/мин;

$V_{см.}$ – объем азеотропа трет-бутиловый спирт – вода [22].

Константы скорости реакции рассчитывали по формуле 6:

$$k = \frac{\omega}{C_{ТМК} \cdot C_{кат.}}, \quad (6)$$

где k – константа скорости реакции, л/(моль·с);

ω – скорость реакции, моль/(л·с);

$C_{ТМК}$ – концентрации ТМК, моль/л;

$C_{кат.}$ – концентрации катализатора, моль/л [23].

Концентрация катализатора рассчитывали через ПСОЕ по формуле 7:

$$C_{кат.} = \frac{m_{кат.} \cdot ПСОЕ}{V_{см.} \cdot 1000}, \quad (7)$$

где $C_{кат.}$ – концентрация катализатора, моль/л;

$m_{кат.}$ – масса катализатора, г;

ПСОЕ – полная статическая объемная емкость, ммоль/г;

$V_{см.}$ – объем азеотропа трет-бутилового спирта – вода, л [22].

Концентрация ТМК вычисляли по формуле 8:

$$C_{\text{ТМК}} = \frac{m_{\text{азеот.}} \cdot \omega_{\text{ТМК}}}{M_{\text{ТМК}} \cdot V_{\text{см.}}}, \quad (8)$$

где $C_{\text{ТМК}}$ – концентрация ТМК в смеси, моль/л;

$m_{\text{азеот.}}$ – масса азеотропной смеси, г;

$\omega_{\text{ТМК}}$ – массовое содержание ТМК в смеси;

$M_{\text{ТМК}}$ – молярная масса ТМК, г/моль [23].

Результаты и их обсуждение

Форма и размеры гранул катализатора являются одними из главных параметров, определяющих эффективность работы аппаратов дегидратации спиртов в олефины. Формованные катализаторы КУ-2-23ФПП выпускаются только в виде цилиндров, а формованные катализаторы КУ-2ФПП, произведённые на основе гелевого сульфокатионита, выпускаются в двух типовых формах: цилиндров и колец Рашига.

Полагая, что активность формованного катализатора в процессе выделения изобутилена из C_4 -фракций через образование и разложение *трет*-бутилового спирта прямо пропорциональна геометрической поверхности гранул катализатора, в данной работе была проверена возможность повышения активности катализатора КУ-2-23ФПП путём изменения формы его гранул с цилиндрической на кольцевую.

С этой целью по оси цилиндрических гранул катализатора КУ-2-23ФПП диаметром от 6 до 9 мм и длиной от 5 до 15 мм были просверлены отверстия диаметром 2,3 мм. Для определения площади поверхности гранул катализатора были взяты равные навески 10 г гранул катализатора в кольцевой и цилиндрической формах и определены размеры каждой из гранул.

Полученные данные по суммарной поверхности гранул катализатора и результаты определения полной статической обменной емкости катализатора в цилиндрической и кольцевой формах приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Площади поверхности и значения ПСОЕ катализатора в различных формах

Форма катализатора	Площадь поверхности, мм ²	ПСОЕ, ммоль/г
Цилиндрическая	44,1	3,1
Кольцевая	61,4	4,6

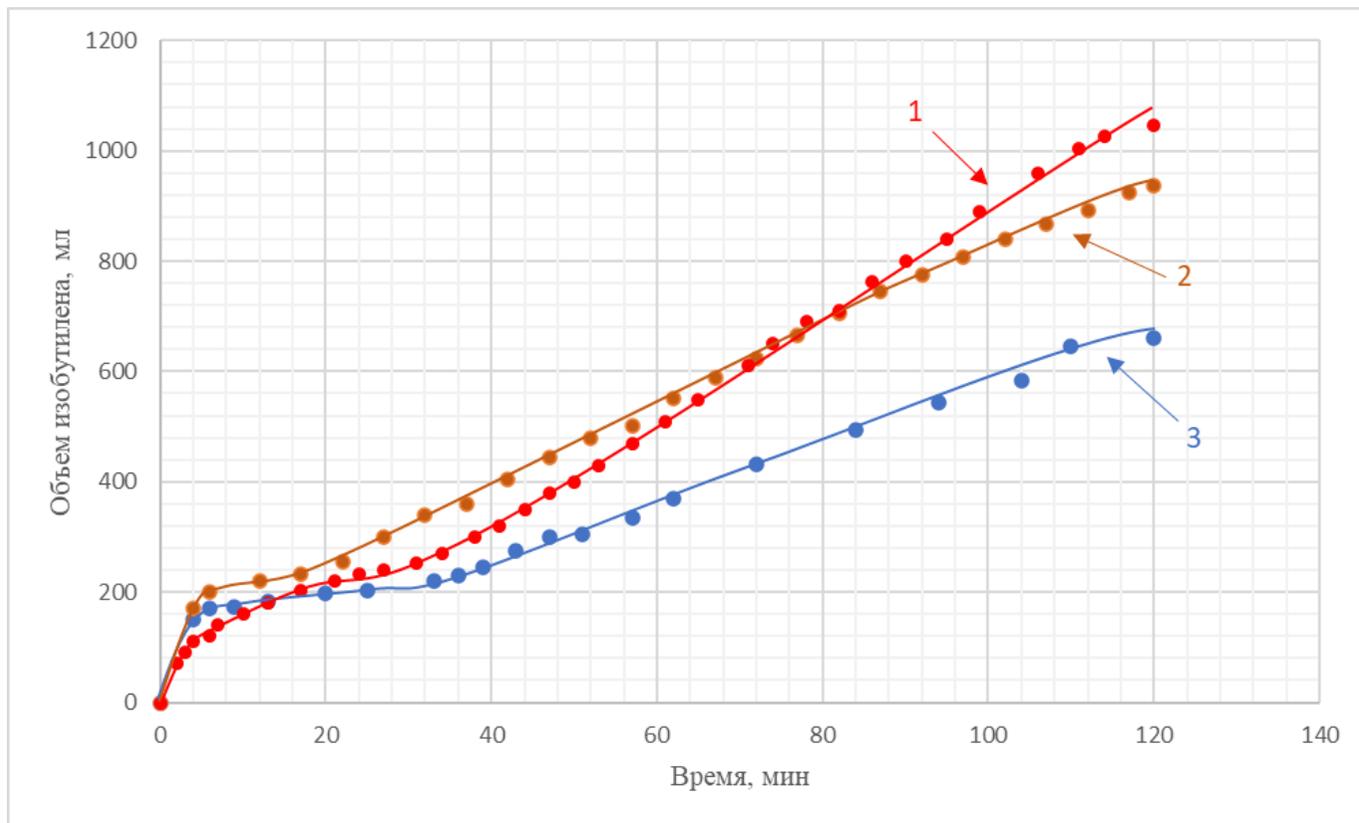
Как видно из полученных результатов, увеличение площади поверхности гранул катализатора КУ-2-23ФПП на 30 % при переходе от цилиндрической формы гранул к кольцевой приводит к соответствующему увеличению значения ПСОЕ.

В таблице 6 приведены условия проведения эксперимента, при которых были использованы кольцевые и цилиндрические формы гранул при различных температурах и соотношениях катализатора к смеси.

Таблица 6 – Условия проведения эксперимента

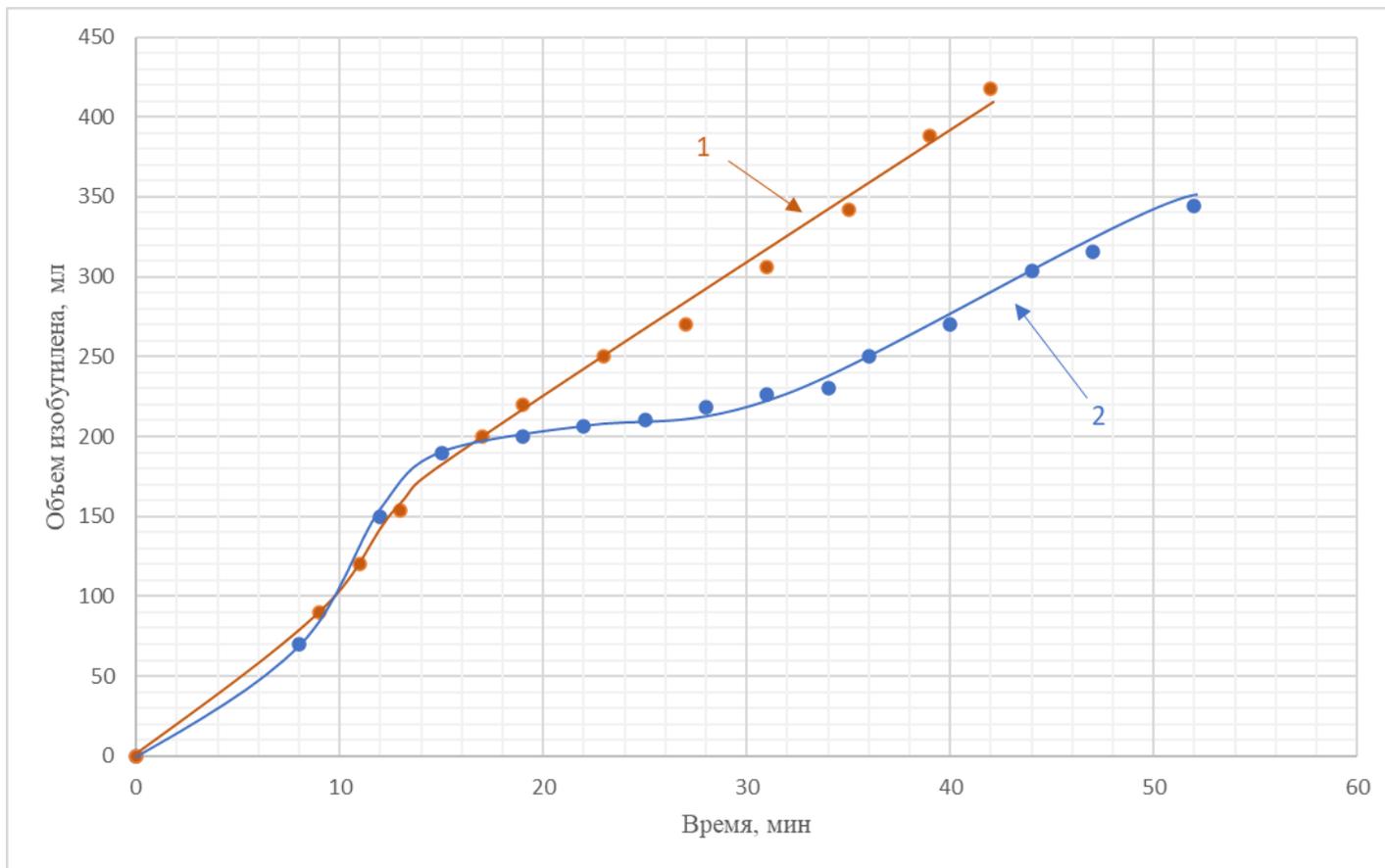
Номер опыта	Форма гранул	m _{кат.} , Г	m _{азеот.} , Г	t _{кип.} , °С
1	Цилиндрическая	3,06	15,06	80
2	Кольцевая	3,02	15,02	80
3	Цилиндрическая	3,05	9,93	80
4	Кольцевая	2,98	10,10	80
5	Кольцевая	3,06	19,99	80
6	Кольцевая	3,00	15,08	76
7	Кольцевая	3,06	14,96	72

На рисунках 23-25 представлены зависимости объема изобутилена от времени для различных форм катализаторов и соотношений катализатора к смеси.



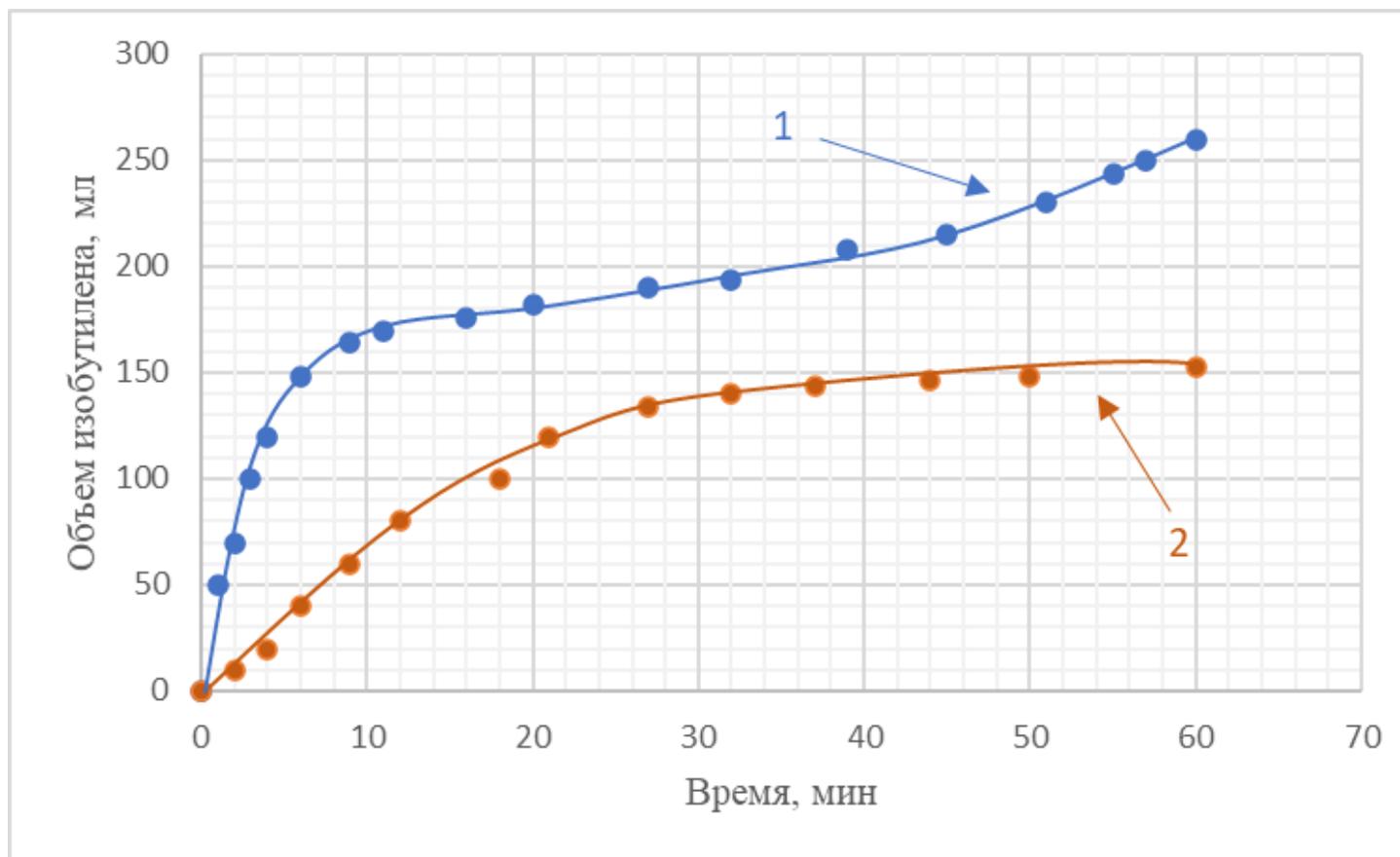
1 – в форме цилиндра при 80 градусах и 20 г смеси, 2 – в форме кольца при 80 градусах и 15 г смеси,
 3 – в форме цилиндра при 80 градусах и 15 г смеси

Рисунок 23 – Зависимости объема изобутилена от времени для различных форм катализаторов и соотношений



1 – в форме кольца при 80 градусах и 10 г смеси, 2 – в форме цилиндра при 80 градусах и 10 г смеси

Рисунок 24 – Зависимости объема изобутилена от времени для различных форм катализаторов



1 – при 76 градусах и 15 г смеси, 2 – при 72 градусах и 15 г смеси

Рисунок 25 – Зависимости объема изобутилена от времени для кольцевых форм катализаторов

Сведем полученные данные экспериментов в таблицу 7.

Таблица 7 – Результаты экспериментов

Номер опыта	$\text{tg } \alpha$, мл/мин	$\omega \cdot 10^4$, моль/(л·с)	$C_{\text{кат.}}$, моль/л	$C_{\text{ТМК}}$, моль/л	$k \cdot 10^5$, л/(моль·с)
1	5,5	2,0	0,512	9,13	4,28
2	7,7	2,8	0,755	9,16	4,05
3	6,3	3,5	0,775	9,13	4,95
4	8,9	4,9	1,105	9,14	4,85
5	9,2	2,6	0,575	9,15	4,94
Среднее значение константы скорости					4,61±0,42
6	2,6	0,96	0,754	8,24	1,55
7	0,3	0,11	0,778	8,27	0,17

Из представленных результатов следует, что изменение формы гранул приводит к изменению площади поверхности гранул и, соответственно, к увеличению количества сульфогрупп на поверхности катализатора, что, в свою очередь, влияет на скорость дегидратации ТМК. Из этого следует, что работает только поверхность гранул катализатора, влияние макропор незначительно. Константы скорости реакции для разных форм катализатора закономерно совпадают.

Причина резкого снижения константы скорости реакции в опытах 6 и 7, по-видимому, в снижении температуры ниже температуры кипения азеотропа. Отсутствие кипения смеси приводит к ухудшению диффузии молекул ТМК к поверхности катализатора (перемешивание в опытах отсутствовало). Таким образом, у снижения константы скорости реакции диффузионные причины.

Рассмотрим существующие формы катализаторов, которые мы могли бы использовать в процессе дегидратации ТМК.

Характеристики катализатора КУ-2ФПП различной формы приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики катализатора КУ-2ФПП

Внешний вид	Цилиндр	Кольцо
Диаметр, мм	5-7	15
Высота, мм	5-15	12
Диаметр отверстия, мм	-	3-6
Толщина стенки, мм	-	не менее 2,0

Из таблицы 8 видно, что необходимо подобрать форму катализатора таким образом, чтобы толщина стенки была не менее 2 мм. Смоделируем возможные размеры для различных форм зерён. Характеристика сложной формы с оптимальными размерами зерен относительно катализатора КУ-2ФПП. Соответствующие типам зерен конфигурации колец Рашига приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристика сложной формы с оптимальными размерами зерен относительно катализатора кольца Рашига

Форма зерна	Размеры, Н×D×d, мм
Кольцо Рашига	20 × 13,3 × 6,3
3-дырчатый цилиндр	20 × 19 × 6,3
4-дырчатый цилиндр	20 × 15,5 × 3,7
Колесо	20 × 15 × 10,8
Трилистник	20 × 9 × 4,5
7-дырчатый цилиндр	20 × 17,5 × 3,1

Также представим различные формы катализаторов на рисунке 26.

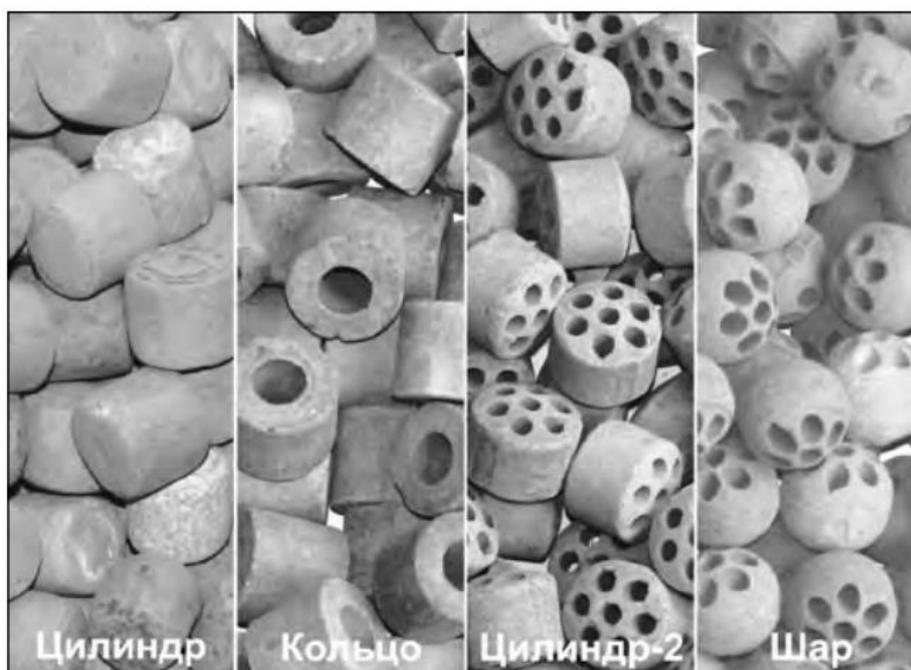


Рисунок 26 – Различные формы катализаторов

Увеличивая порозность внутри гранул (например, за счет диаметра каналов), мы уменьшаем механическую прочность, потенциал форм.

Правильным решением будет перейти к другой форме гранул с большей порозностью.

Среди катализаторов с оптимизированными размерами, из представленных в таблице 9, наилучшим с точки зрения эффективности процесса дегидратации, будет являться 7-дырчатый цилиндр за счет большего использования внутренней поверхности гранул. Также за счет того, что такой катализатор будет уложен плотно, давление будет распределяться по всей поверхности образующей зерна, тем самым будут минимальный перепад давления испытывать стенки и меньший проскок сырья будет пролетать через гранулы, увеличивая конверсию.

Использование оптимизированных по размерам гранул катализатора сложной формы позволяет экономить сырье, увеличивая производительность установки.

Заключение

В данной работе представили литературный обзор по процессам извлечения изобутилена из углеводородных фракций, рассмотрели физико-химические процессы, провели патентный поиск, представили описание сырья и готовой продукции, представили технологическую часть, технологию приготовления катализатора КУ-2-23ФПП, экспериментальную часть.

В представленной работе было рассмотрена актуальность и научная значимость, которая заключалась в разработке оптимальной формы катализатора.

Из представленных результатов следует, что изменение формы гранул приводит к изменению площади поверхности гранул и, соответственно, к увеличению количества сульфогрупп на поверхности катализатора, что, в свою очередь, влияет на скорость дегидратации ТМК. Из этого следует, что работает только поверхность гранул катализатора, влияние макропор незначительно. Константы скорости реакции для разных форм катализатора закономерно совпадают.

Среди катализаторов с оптимизированными размерами, из представленных, наилучшим с точки зрения эффективности процесса дегидратации, будет являться 7-дырчатый цилиндр за счет большего использования внутренней поверхности гранул. Также за счет того, что такой катализатор будет уложен плотно, давление будет распределяться по всей поверхности образующей зерна, тем самым будут минимальный перепад давления испытывать стенки и меньший проскок сырья будет пролетать через гранулы, увеличивая конверсию.

Использование оптимизированных по размерам гранул катализатора сложной формы позволяет экономить сырье, увеличивая производительность установки.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Ахметов С.А. и др. Технология оборудование процессов переработки нефти и газа. Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; под ред. С.А. Ахметова. - СПб.: Недра, 2006. - 868 с.
2. Гуревич И.Л. Технология нефти. Общие свойства и первичная перегонка нефти: Учебник для вузов. 3-е изд. М.: Химия, 1972. 359 с.
3. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена, Л.: Гостоптехиздат, 1962, 363 с.
4. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука, Ленинград, Химия, 1987 г. 424 с., ил.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М., Химия 1981, 840 с.
6. Лекция «Получение ТМК», Нижнекамский химико-технологический институт Казанского Государственного технологического университета, г. Казань, 2015 г.
7. Литвинов О.Б. Основы технологии синтеза каучуков. -М.: Химия, 1972. – 528 с.
8. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры, -М.: Химия, 1986. – 224 с.
9. Митрофанов В.В., Орлов Ю.Н. Совершенствование процесса выделения изобутилена из углеводородных фракций // Международный научный журнал «Инновационная наука» - г. Уфа: Издательство ООО «Аэтерна», 2023. С. 14-17.
10. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л. Химия, 1987, 130 с.
11. Патент 2258562. Ионитный формованный катализатор и способ его получения / Капустин П.П. и др.; 2005 г, 10 с.
12. Патент SU 218877 А1. Способ выделения изобутилена.; 1968 г, 5 с.

13. Патент SU 540855 A1. Способ выделения изобутилена / Гусейнов М.М. Оглы, Муганлинский Ф.Ф. Оглы и др.; 1976 г, 6 с.
14. Патент RU 2083541 C1. Способ получения изобутилена из метил- или этил-трет-бутилового эфира / Павлов С.Ю., Карпов И.П. и др.; 1977 г, 8 с.
15. Патент RU 2083541 C1. Способ получения изобутилена из метил- или этил-трет-бутилового эфира / Павлов С.Ю., Карпов И.П. и др.; 1997 г, 11 с.
16. Патент RU 2791819 C1. Способ получения сульфокатионитного катализатора / В.Р. Флид, Э.Х. Каримов, Э. М. Мовсумзаде, О.Х. Каримов.; 2023 г, 5 с.
17. Патент RU 2163507 C2. Способ получения термостойких сульфоанионитных катализаторов и способ проведения кислотно-катализируемых реакций / С.Ю. Павлов, А.И. Яблонская, В.А. Смирнов, В.А. Горшков, В.Н. Чуркин.; 2001 г, 11 с.
18. Патент RU 2201802 C2. Способ приготовления ионитного формованного катализатора / В.А. Смирнов, Л.Ф. Титова, Ю.В. Бажанов, В.П. Казаков.; 2003 г, 5 с.
19. Патент 131378. Установка получения третичного бутилового спирта / Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение ЕВРОХИМ»; № 2012155076/04; 2013 г.
20. Сверхкритическая флюидная экстракционная регенерация ионно-обменного катализатора КУ-2ФПП процесса гидратации изобутилена / Хазипов М.Р. и др. Вестник технологического университета, 2016 г., Т.19, № 20.
21. Постоянный технологический регламент производства изобутилена высокой степени чистоты ТР-БК-4-35-14.
22. Розанова В.Н. Иониты. Методы определения обменной емкости, ГОСТ 20255.1-74, ГОСТ 20255.2-74, Издание официальное, Москва, 1975 г.
23. Розанова В.Н. Иониты. Методы определения обменной емкости, ГОСТ 20255.1-89, ГОСТ 20255.2-89, Издание официальное, Москва, 1989 г.
24. Смирнов В.А., Шляпников А.М. Научно-технический отчет по

- обследованию установки получения изобутилена для производства бутилкаучука на ООО «Тольяттикаучук», ОАО НИИ «Ярсинтез», 2012 г.
25. Техническая спецификация ТС № 03-48158319-2017 «Катализатор КУ-2-23ФПП», ООО «СИБУР Тольятти», 2017 г.
26. Триметилкарбинол URL: <https://www.ekos-1.ru/products/organic-solvents/methyl-2-propan-2-ol-pure-for-analysis/> (дата обращения: 24.05.2023).
27. Шаронов К.Г., Рожнов А.М. Извлечение изобутилена из промышленных бутан – бутиленовых фракций. // Журнал прикладной химии. 2001. 74 №4 с.670-674.
28. Шаронов К.Г., Рожнов А. М. Заявка № 96111390/04. Способ выделения изобутилена.
29. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза, М., Химия, 1977, 820 с.
30. Gokel G.W. Dean's handbook of organic chemistry. The McGraw-Hill Companies. 2004. 1043 p.
31. Lide David R. (ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90 Edition. New York, 2009. 2760 p.
32. Moore J.H., Spencer N.D. Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, Institute of Physics, 2001. 2814 p.
33. US 8450543 B2. Integrated methods of preparing renewable chemicals/Matthew W.Peters. 2011. 36 p.
34. US 0132732 A1. Process for making butenes from aqueous 2-butanol / Leo Ernest Manzer. 2008. 22 p.
35. US 4447668. Process for producing high purity isoolefins and dimers thereof by dissociation of thereof by dissociation of ethers / Lawrence A. Smith, Edward M. Jones and other. 1983. 9 p.
36. Zhang M., Yu Y. Dehydration of ethanol to ethylene // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. 52 p. 9505-9514. URL: <https://doi.org/10.1021/ie401157c>.