

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(институт, факультет)

Химия, химические процессы и технологии

(кафедра)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза»

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: **усовершенствование технологического процесса выделения
чистого изобутилена из C₄ фракций**

Студент (ка)

А.В. Гудков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

к.х.н., доцент, Ю.Н. Орлов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель магистерской
программы

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Допустить к защите
заведующий кафедрой

«Химия, химические процессы и технологии»,

Д.х.н., проф. Остапенко Г.И.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Теоретическая часть	7
1.1 Литературный обзор	7
1.2 Физико-химические основы процесса	14
2 Экспериментальная часть	21
2.1 Характеристика исходного сырья и материалов	21
2.2 Методика анализа реакционной смеси	23
2.3 Методика проведения опытов по дегидратации ТМК в жидкой фазе при повышенном давлении.	24
3 Исследовательская часть	26
3.1 Влияние температуры на скорость реакции дегидратации ТМК в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП	27
3.2 Влияние температуры на скорость реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15	35
3.3 Влияние воды на скорость реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15	45
4 Технологическая часть	53
4.1 Описание технологической схемы	53
4.2 Материальный баланс	63
4.3 Расчет реактора	75
Заключение	78
Список использованных источников	79

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации. Изобутилен, являющийся важнейшим мономером в производстве бутилкаучука, продуктов органического синтеза, выделяют из изобутан-изобутиленовых фракций путем проведения сначала гидратации с получением триметилкарбинола (ТМК) с последующим концентрированием раствора ТМК и дегидратацией.

В последнее время широкое применение находит концепция проведения в одном аппарате химической реакции дегидратации ТМК в жидкой фазе с непрерывным выводом изобутилена из зоны реакции. Экономическая эффективность организации жидкофазного процесса дегидратации ТМК с непрерывным выделением изобутилена из реакционной массы в одном аппарате обуславливает высокую производительность процесса, снижением капитальных затрат и эксплуатационных расходов, условиями подвода тепла в зону химической реакции.

Однако, теоретически обоснованного метода расчета процесса жидкофазной дегидратации триметилкарбинола с непрерывным выводом изобутилена из реакционной массы с применением в качестве катализатора формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15), который в настоящее время применяется на стадии гидратации и дегидратации до последнего времени не существует. В научной литературе приводится ряд кинетических исследований активности макропористых сульфокатионитов в реакции дегидратации ТМК, однако эти данные часто противоречивы и на их основе трудно разработать технологический процесс.

Цель и задачи исследования. Цель работы – изучить кинетику реакции дегидратации ТМК с использованием формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15), разработать математическую модель, надежное и простое уравнение скорости химической реакции, рассчитать

активационные параметры процесса и на их основе разработать эффективный реакторный блок дегидратации применительно к ООО «СИБУР Тольятти».

Поставленная в работе цель включала решение следующих задач:

- в лабораторных условиях исследовать кинетические закономерности реакции дегидратации триметилкарбинола в определенном интервале температур в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15);

- получить кинетические уравнения реакции дегидратации ТМК определить константы скоростей, энергию активации и предэкспоненциальный множитель;

- разработать математическую модель реакторного блока жидкофазной дегидратации ТМК с непрерывным выводом изобутилена из зоны реакции и провести расчет основных технологических параметров его работы, с целью определения оптимальных режимов процесса.

- изучить влияние воды на скорость реакции дегидратации в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15).

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является установка выделения чистого изобутилена.

Предметом исследования явились исследования кинетических закономерностей реакции дегидратации ТМК в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15).

Новизна исследований. Изучены кинетические закономерности протекания реакции дегидратации ТМК в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15). Разработано простое и надежное математическое уравнение скорости реакции дегидратации при выводе из зоны реакции изобутилена, определены активационные параметры.

Составлена математическая модель процесса жидкофазной дегидратации ТМК с непрерывным выводом изобутилена из реакционной массы с определением оптимальных режимов.

Методы проведения исследования. Изучение и анализ литературных данных. Проведение патентного поиска по выбранной теме. В процессе экспериментальных исследований отработана оригинальная методика проведения эксперимента, характеризующаяся высокой степенью достоверности и воспроизводимости опытов при степени превращения исходного реагента менее 5%.

Теоретическая, научная, практическая значимость полученных результатов. Исследованы кинетические закономерности жидкофазной реакции дегидратации ТМК, с использованием формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15) в широком диапазоне температур и концентраций исходных реагентов. Разработано простое и надежное математическое уравнение скорости реакции дегидратации ТМК, определены активационные параметры. Составлена математическая модель реакторного блока, проведены расчеты с целью определения оптимальных параметров технологического процесса.

Предложен вариант реконструкции реакторного блока дегидратации ТМК, внедрение которого позволит добиться увеличения выработки изобутилена, снижения материальных и энергетических затрат.

Научная обоснованность и достоверность. Исследования проводились с применением современных методов лабораторного анализа. В основу исследований положены расчёты физико-химических параметров изучаемого процесса.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту. Установлены кинетические закономерности протекания жидкофазной реакции дегидратации ТМК в присутствии формованного

сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15).

Разработано простое и надежное математическое уравнение скорости реакции дегидратации ТМК, определены активационные параметры.

Апробация результатов диссертации. Полученные в работе результаты используются для расчета реакционно-ректификационного и жидкофазного реакторов в производстве чистого изобутилена в ООО «СИБУР Тольятти».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 83 страницах, содержит 18 рисунков, 11 таблиц, библиографию из 76 наименований и 5 приложений.

1. ТЕОРИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Литературный обзор

Известно, что изобутилен, пригодный для производства каучука в промышленном масштабе может быть получен выделением из углеводородных фракций.

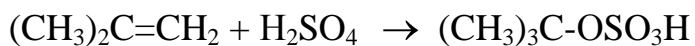
Гютенборг выделял два основных метода извлечения: а) физический, включающий в себя абсорбцию, экстракционную и азеотропную дистилляцию, а также ректификацию; б) химический основанный на взаимодействии изобутилена с различными органическими веществами. В качестве физических методов большинство фирм используют метод жидкой абсорбции. Абсорбентом может быть керосиновая фракция. При этом исходный газ может содержать: 21,2% CH_4 , 12,1% C_3H_8 , 47,5% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ и 19,1% изобутилена. Абсорбент движется частично противотоком, частично прямотоком по отношению к газу. Изобутилен абсорбируется практически нацело.

Поскольку компоненты фракции C_4 имеют весьма близкие температуры кипения, то добавление соответствующих агентов, уменьшает упругость паров различных углеводородов и увеличивает их летучесть, улучшает фракционную разгонку смеси. Если добавленный агент находится в остатке, то такой процесс называется экстрактивной дистилляцией. Если же агент уходит с дистиллятным паром, то это азеотропная дистилляция. Ректификация обычно служит для предварительной очистки изобутилен-изобутановой фракции. Физическими методами получить высоконцентрированный изобутилен, в частности полимеризационной степени чистоты, невозможно

В химических методах извлечения изобутилена из фракции C_4 наиболее часто применяются:

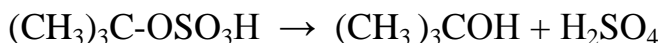
а) сернокислый метод. Этот метод основан на исследованиях А.М. Бутлерова, который еще в 1873 году показал, что в результате взаимодействия разбавленной H_2SO_4 (при концентрации 55-65 % и

температуре -13-42 °С) с изобутиленом образуется бутилсерная кислота по реакции:



При этом протекают реакции олигомеризации (преимущественно ди – и триизобутиленов), но потеря изобутана при этом невелика.

Изобутилсерная кислота при разбавлении водой гидролизуется с образованием трет-бутилового спирта:



Рядом исследований было показано, что чем выше концентрация кислоты (в пределах от 45 до 70%), тем больше возможность поглощения (кроме изобутилена) других углеводородов; чем ниже концентрация кислоты, тем медленнее идет этот процесс. Температура также оказывает большое влияние на взаимодействие углеводородов с серной кислотой: повышение температуры способствует развитию процессов полимеризации. Извлечение изобутилена лучше проводить при температурах 10-30 °С.

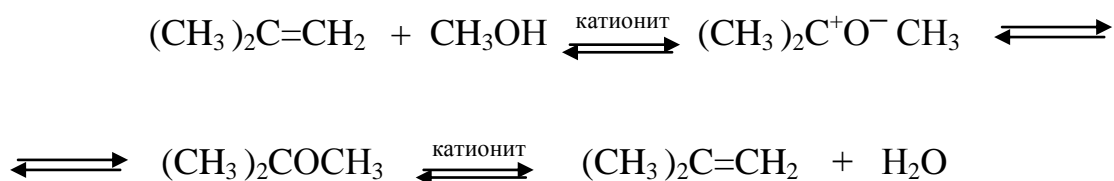
Изобутилен абсорбируется 65%-ной серной кислотой на холоду почти количественно. При низких температурах (от -10 до + 10 °С) потери изобутилена в результате полимеризации невелики. При работе с концентрированной кислотой необходимо сильно охлаждать реакционную смесь, так как в противном случае легко образуются полимеры. Кроме того, в реакцию с концентрированной кислотой вступают и другие ненасыщенные углеводороды.

Реакция между серной кислотой и углеводородами C₄ идет в тонком слое на поверхности кислоты. Поэтому для успешного поглощения изобутилена серной кислотой необходимо интенсивное перемешивание реагирующих веществ.

б) извлечение изобутилена из фракции C₄ с использованием ионообменных полимеров (сульфинированные сополимеры с дивинилом типа КУ-2 и др.)

Так же, как и в сернокислом способе, включает гидратацию изобутилена в трет-бутилового спирта и последующую дегидратацию спирта в олефин. Особенностью метода является отсутствие высокоагрессивных коррозионных сред, возможность многократного использования катализаторов и высокая (99,95 масс.%) чистота получаемого изобутилена. Клименко, Верховная, Менилло изучали эффективность большинства отечественных катализаторов. Наиболее активным оказался КУ-2.

В промышленности реализован метод извлечения изобутилена из фракции C₄ взаимодействием трет-олефина со спиртом на ионных катализаторах макропористой структуры Амберлист-15, а также SiO₂·Al₂O₃ или активированного угля с помощью разложения трет-бутилового эфира при температуре 37-202 °С.



К.Г. Шаронов и А.М Рожков выделили изобутилен пиролизом или каталитическим воздействием спиртов за счет реакции изобутилена с изобутаном с последующим разложением эфира. Ими же заявлен способ выделения изобутилена при температуре 90—115 °С и давлении 0,1—0,2 мПа в присутствии кислотного крупно пористого ионита. С.Ю. Павловым и И.П. Карповым запатентован метод получения изобутилена из метил-трет-бутилового эфира в присутствии гетерогенных катализаторов, температуре 45—80 °С и давлении 1—3 ата.

Л.С. Кофман выделял изобутилен с помощью СаО при температуре 0—80 °С. В.Н. Забористовым и Р.М. Яруллиной запатентован метод выделения изобутилена на анионообменных смолах типа [N(CH₃)₃]⁺ОН⁻, =NH, при температуре 18—30°С.

В промышленности используется метод, основанный на обработке фракции C_4 раствором CH_3Cl и HCl с последующей дегидратацией трет-бутилового спирта.

Далиным и Письманом запатентован метод выделения изобутилена из фракции C_4 при температуре $190-200\text{ }^\circ C$ и давлении $4-6$ атм. В качестве катализатора использовался $\gamma-Al_2O_3$. В США запатентован метод выделения изобутилена из фракции C_4 на катализаторах PbO_3 , нанесенных на Al_2O_3 .

Наиболее эффективный способ выделения чистого изобутилена проходит в две стадии, на первой стадии происходит гидратации изобутилена с образованием ТМК и последующим разложением его на второй стадии процесса.

Процесс протекает по следующей реакции



При дегидратации трет-бутилового спирта мокрым путем в качестве дегидратирующего агента Бутлеров использовал разбавленную серную кислоту. Точно также и Сандеран получил при $83\text{ }^\circ C$ в присутствии 3-4 масс.%. серной кислоты чистейший изобутилен из трет-бутилового спирта. Другие авторы рекомендуют для дегидратации при атмосферном давлении серную кислоту крепостью не выше 50 %, лучше — 30%, и температуру $70-85\text{ }^\circ C$. Добавление 0,02-0,5 моля сульфатов двухвалентных металлов увеличивает выход изобутилена и снижает склонность последнего к полимеризации.

По данным Ипатьева и Монро, дегидратация производится при температурах $100-400\text{ }^\circ C$ и давлении до 300 атм с помощью водных растворов крепких кислот концентрацией не более 5 масс.%. или же солей, которые, гидролизуясь, дают такие же значения рН (3-7). По этому методу в присутствии очень небольших количеств водного раствора хлорида никеля при температуре $200\text{ }^\circ C$ и давлении 112 атм из трет-бутилового спирта было получено 84% изобутилена. Л. Густаво и Л. Эдгаро проводили дегидратацию

трет-бутилового спирта в присутствии ZrO_2 и вольфрама. А. Филиппо и М. Надери предлагают для этих же целей использовать основные катализаторы EST-10, ETAS-10 и AM-6. Некоторые авторы предлагают использовать в качестве водоотнимающего агента помимо серной и фосфорной, щавелевую и бензосульфо-кислоты, а также некоторые соли типа K_2SO_4 , $CuSO_4$, $ZnCl_2$.

Гусейновым и Муханглинским запатентован метод, где в качестве катализатора используется цеолиты состава $Na_2O_3: Al_2O_3: 2.5 \cdot SiO_5$, при температуре 200-300°C и водном растворе трет-бутилового спирта.

Исследуя дегидратацию третичного бутилового спирта сухим путем, Ипатьев пропускал 70 г трет-бутилового спирта при 480-500 °С через стеклянные или фарфоровые трубки, наполненные осколками графитовых тиглей, и получал при этом в течение 16 минут 18 литров газа, представлявшего собой почти чистый изобутилен. Точно так же Щитовецким над глиноземом был получен чистый изобутилен. Сандаран дегидратировал третичный бутиловый спирт над фосфатом, силикатом и сульфатом алюминия. При попытках дегидрировать трет-бутиловый спирт над медью, высаженной на оксидах тория или алюминия, вместо дегидрирования произошла дегидратация.

Как и в случае изобутилового спирта, третичный бутиловый спирт может быть дегидратирован с помощью катионообменников. Зюссманн дегидратировал третичный бутиловый спирт над катионообменником типа сульфонированного угля «Зеокарб Н» в кипящем ксилоле. При нагреве трет-бутилового спирта с катионообменниками, полученными путем поликонденсации сульфонированных фенолов с формальдегидом, трет-бутиловый спирт дегидратировался на 73% с образованием изобутилена. Каспелло и Абелла использовали ионообменные смолы типа Амберлис-15 в периодическом реакторе при температуре 50-76 °С и в непрерывном при 80°C. Обенаус и Гревинг запатентовали способ получения изобутилена на ионообменной смоле - сульфонированном сополимере стирола и дивинилбензола при 90-140 °С и давлении 0,2-0,25 атм. использованием трет-

бутилового спирта в виде 60-90 масс.% водного раствора, с последующим разделением смеси путем перегонки. Селективность изобутилена составляет 99,98 %.

Промышленный процесс дегидратации трет-бутилового спирта осуществляется над катализатором оксидом алюминия. Также разработан метод получения изобутилена путем реактивной дистилляции при температуре не выше 100 °С и давлении 50-101 кПа. Петерс разработал метод дегидратации трет-бутилового спирта в реакционно-дистилляционной колонне. В качестве катализатора использовались катиониты при температуре 90°С. Выход изобутилена составлял 97 %.

Изучен метод разложения трет-бутилового спирта на смоле КУ-2ФПП [31]. Изобутилен-ректификат получается чистоты 99,9 %.

Триметилкарбинол (ТМК) является промежуточным продуктом в процессе получения изобутилена полимеризационной чистоты, который используется в производстве бутилкаучука, галобутилкаучуков и полиизобутиленов.

До начала 1970-х годов изобутилен в СССР и в большинстве промышленно развитых странах мира получали выделением из углеводородных C₄ фракций сернокислотным методом (65, 60, 50 и 45-ной серной кислотой).

Процесс сернокислотного извлечения изобутилена состоял из следующих основных стадий:

- экстракция изобутилена;
- регенерация (гидролизное разложение экстракта);
- промывка и компрессия изобутилена;
- концентрирование кислоты.

На стадии экстракции применяли серную кислоту с концентрацией основного вещества не выше 65% масс. Кислота более высокой концентрации вызывала повышенную полимеризацию изобутилена и большую нагрузку на концентраторы.

Основным недостатком сернокислотного метода извлечения изобутилена являются недостаточно высокая чистота получаемого изобутилена и высокая коррозионная агрессивность реакционных сред. С понижением концентрации кислоты коррозия оборудования увеличивается.

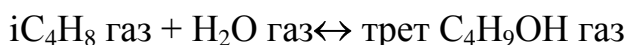
Следующим шагом в развитии производства изобутилена полимеризационной чистоты следует считать разработку и внедрение в промышленном масштабе процессов выделения изобутилена с использованием ионообменных смол в качестве катализатора. Где на первой стадии проводят селективную гидратацию изобутилена с образованием триметилкарбинола (ТМК), который выделяют из реакционной смеси в виде водного азеотропа, дегазируют и разлагают на второй стадии с получением изобутилена и воды.

В СССР в 1960-е годы работы по исследованию процессов гидратации изобутилена и дегидратации ТМК с использованием ионообменных смол были начаты в научно-исследовательских институтах синтетических спиртов (НИИСС) и мономеров для синтетических каучуков (НИИМСК), которые в то время шли впереди своих западных конкурентов. По технологии, которых были спроектированы, построены и освоены производства изобутилена полимеризационной чистоты на предприятиях г.г. Нижнекамска, Тольятти и Тобольска.

1.2 Физико-химические основы процесса

Реакция взаимодействия изобутилена с водой является обратимой. Она может протекать в гомогенной газовой фазе, двухфазной системе изобутилен-газ, вода-жидкость и в системе изобутилен-жидкость, вода-жидкость.

При изучении равновесия реакции в газовой фазе



было найдено, что в интервале температур 25-175°C константа равновесия может быть выражена уравнением:

$$\lg K_p = \frac{2654}{T} - 7,683$$

Рассчитанные на основе этой зависимости равновесные степени превращения изобутилена в ТМК при атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении водяного пара и изобутилена составляют 11,2% при 100 °С и снижаются до 1,9; 0,42 и 0,04 при температурах 150, 200 и 250 °С, соответственно.

При изучении реакции гидратации газообразного изобутилена водой в жидком состоянии и образованием ТМК в виде водного раствора было установлено, что равновесная степень превращения изобутилена сильно зависит от температуры и давления. При давлении, близком к атмосферному, и температуре 90-100 °С равновесие практически полностью сдвинуто влево. Повышение давления сильно сдвигает равновесие вправо, что позволяет достаточно эффективно вести процесс гидратации изобутилена.

Равновесная степень превращения изобутилена, когда изобутилен и вода находятся в сжиженном состоянии, достигает 94-97% при мольном избытке воды в пределах 20÷40. Очевидно, третий случай осуществления реакции гидратации является с термодинамической точки зрения самым эффективным.

Наиболее эффективным катализатором процессов гидратации изобутилена и других третичных олефинов в жидкой фазе являются

ионообменные смолы (обычно сульфокатиониты). Сульфокатионитные катализаторы обладают преимуществами как гетерогенного (технологичность применения, практическое отсутствие коррозионных сред, низкая стоимость эксплуатации), так и гомогенного катализа (невысокая температура реакции до 100°C при умеренных давлениях до 20 атм.). Исходя из равновесия, имеется возможность в этих условиях достигать высоких, почти количественных степеней превращения изобутилена (95-97%). Кроме того, процессы на ионитах отличаются большой селективностью.

Основная часть проводимых научно-исследовательских работ была направлена на изучение систем изобутилен-газ, вода-жидкость и изобутилен-жидкость, вода-жидкость. Для случая, когда изобутилен находится в газообразном состоянии, и подавался на катализатор сверху вниз прямотоком с водой, оптимальными были температуры интервала 90-100 °С и давление 10-15 атм. Производительность катализатора в этих условиях достигала 531 г спирта/л кат. Час, а конверсия изобутилена- 45,7%. При дальнейшем повышении температуры наблюдалось значительное образование полимеров.

На основании полученных данных авторами была разработана технологическая схема опытной установки выделения 100%-ного изобутилена при подаче изобутилена на катализатор в газообразном состоянии, а воды в жидком.

Для извлечения изобутилена до его остаточной концентрации 2% масс. из углеводородных фракций с содержанием изобутилена 24,5% масс. предложено несколько последовательных ступеней гидратации.

Значительного повышения степени превращения изобутилена в процессе гидратации, когда и вода и изобутилен находятся в жидком состоянии, достигли в 1963 г. Соболев, Меняйло, Клименко, Чаплиц и др., предложившие осуществлять процесс гидратации в присутствии неионогенных эмульгирующих веществ, например ОП-7, ОП-10, действие которых, по мнению авторов, заключается в увеличении поверхности раздела фаз и, следовательно, в скорости растворения изобутилена.

При гидратации технического изобутилена состава 96% масс. iC_4H_8 и 4% масс. $n-C_4H_8$ на катализаторе- катионите КУ-1 при 90°C, давлении 18,5 атм., мольном соотношении вода: изобутилен 35:7, объемной скорости подачи эмульсии 0,7 л/л кат. час получена конверсия изобутилена 96,8% при выходе 100% ТМК на прореагировавший изобутилен.

Технология гидратации изобутилена с использованием неионогенных эмульгаторов по авторскому свидетельству легла в основу технологической схемы пилотной установки в НИИМСКе и опытно- промышленного цеха на Нижнекамском нефтехимкомбинате.

В гидрататоры (полые цилиндрические аппараты) пилотной установки загружают катализатор слоем высотой 1,5-2,0 м и исходные продукты подают сверху вниз с линейной скоростью 10-15 м/час. В указанных выше условиях степень превращения изобутилена при использовании C_4 фракции с содержанием 40-45% масс. изобутилена составляет около 80%, в отработанной фракции содержание третичного олефина находится в пределах 12-15% масс. Для снижения концентрации изобутилена в отработанных углеводородах до 3-5% масс. необходима вторая ступень гидратации .

Впервые промышленное производство изобутилена полимеризационной чистоты было освоено на Нижнекамском нефтехимкомбинате. Промышленному внедрению предшествовала отработка процесса гидратации изобутилена в опытно-промышленном цеху. В качестве катализатора использовали ионообменную смолу КУ-1, а исходного углеводородного сырья - изобутилен Сумгаитского завода СК с содержанием 99,8% масс. основного вещества.

Воду для гидратации получали ионитной очисткой парового конденсата из цеховой системы с содержанием железа не более 0,001% масс. Для получения исходной реакционной смеси в виде устойчивой эмульсии в воду, подаваемую на гидратацию, добавляли неионогенный эмульгатор синтанол ДС-10. Гидратацию проводили в трех последовательно соединенных

реакторах, представляющих собой полые цилиндрические аппараты из нержавеющей стали диаметром 500 мм и высотой 2100 мм.

При устойчивом режиме работы всей технологической цепочки подавали 150-170 л/час изобутилена и 1765 л/час воды с объемной скоростью 2,15 час⁻¹. Температуру в первом гидрататоре поддерживали 75-82°C, в третьем – 83-88 °С, давление 17,7-19,0 кгс/см². Реакционную массу из реакторов подавали в первую ректификационную колонну, где верхом отгоняли не прореагировавшие углеводороды, кубом выводили водный раствор ТМК и направляли во вторую ректификационную колонну для выделения водного азеотропа ТМК. Избыточную воду из куба второй колонны рециркулировали в гидрататоры.

Отработка процесса гидратации изобутилена в условиях опытно-промышленного цеха выявили узкие места, а именно повышенное гидродинамическое сопротивление реакторов и образование значительного количества димеров изобутилена до 2-2,7% к ТМК. Для получения водного азеотропа ТМК с содержанием примесей не более 0,5% масс. использовали третью ректификационную колонну, в которой верхом отгоняли димеры в виде тройного азеотропа димеры-ТМК-вода, а кубом получали ТМК с содержанием основного вещества ≈ 88% масс. и отсутствием изобутилена и димеров. В более поздней публикации отмечены также низкие эксплуатационные свойства сульфокатионита КУ-1 как катализатора. Степень превращения изобутилена на стадии гидратации не превышала 80% с применением воды, содержащей 1% масс. эмульгатора. КУ-1 показал также низкую термическую стабильность, что приводило при рабочих параметрах процесса к десульфированию и образованию свободной серной кислоты. При этом катализатор быстро терял свою активность, и срок службы составлял не более 1000 часов, а свободная кислота вызывала коррозию оборудования.

В 1973 году на Нижнекамском НХК был введен в эксплуатацию первый промышленный цех выделения изобутилена из изобутилен содержащих С₄ фракций. К этому времени сотрудники НИИМСК разработали рецептуру и

технологии изготовления формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2ФПП на основе порошков КУ-2 и полипропилена, а в Нижнекамске наработали промышленные партии этого катализатора и использовали для загрузки гидрататоров и дегидрататоров при пуске нового производства.

Процесс гидратации изобутилена проводили 50%-ым водным раствором этилцеллозольва, содержащим синтанол ДС-10, при температуре 87-93 °С и давлении 19,5-20 кгс/см² для перевода всех компонентов С₄ фракции в жидкое состояние. Объемное соотношение углеводороды: водный раствор этилцеллозольва выдерживали 1:5. Степень превращения изобутилена достигала 91,5-92,3%. В основе данного процесса лежит метод гидратации изобутилена по авторскому свидетельству.

В качестве исходного сырья использовали пиролизные С₄ фракции после извлечения дивинила Омского, Сумгаитского и Стерлитамакского заводов СК, которые были загрязнены солями меди и аммиака. Это потребовало включения в технологическую схему цеха узла отмывки углеводородов, что способствовало повышению срока эксплуатации катализатора первой загрузки, проработавшего до замены 4441 часов.

В ходе доработки промышленной технологии выделения изобутилена через ТМК на формованном катализаторе КУ-2ФПП достигнута проектная мощность производства и получен изобутилен полимеризационной чистоты с содержанием 99,92-99,98% масс. основного вещества. Необходимо отметить, что изобутилен содержал превышающее требование регламента количество карбонильных соединений.

Дальнейшее совершенствование процесса гидратации изобутилена было направлено на достижение более высокой степени извлечения третичного олефина без гомогенизации смеси исходных компонентов с помощью полярного растворителя и неионогенного или катионактивного эмульгатора. Данные вещества усложняли схему разделения продуктов реакции, увеличивали затраты на вспомогательные материалы и энергетические

затраты, способствовали повышенному содержанию карбонильных соединений в товарном продукте.

Значительное повышение технико-экономических показателей процесса гидратации изобутилена было достигнуто при подаче воды на слой формованного катализатора высотой 4-10 м сверху вниз, а углеводородной C₄ фракции снизу вверх со скоростью 0,1-0,17 м/с. В реакторе поддерживают температуру в интервале от 70 до 130°C, давление 10-50 атм.

Разработке данного способа гидратации способствовало создание формованного ионообменного катализатора, представляющего собой композицию порошкообразного сульфокатионита с термопластичным материалом, взятым в соотношении 4:1÷1:1 по весу, в виде червяков, таблеток или других геометрических тел и являющимся одновременно насадкой для процесса экстракции.

Воду на гидратацию подают со скоростью 0,002-0,005 м/с в виде сплошной фазы, а углеводородную олефиносодержащую фракцию - в виде дисперсной фазы через распределительное устройство. Мольное соотношение углеводороды : вода поддерживают 1:5÷1:40. Не прореагировавшие углеводороды собирают в верхней части реактора и подают в колонну ректификации, где отделяют от спиртов. Отобранный из нижней части гидрататора водный раствор спирта подают на ректификацию для концентрирования.

В приведенных примерах гидратацию проводили в реакторе, представляющем собой полый аппарат внутренним диаметром 147 мм и высотой 10 метров. В реактор загружали 2-а слоя высотой по 4 метра или один слой высотой 5,2 метра формованного катализатора в виде червяков 5×10 мм. В зоне реакции поддерживали температуру в пределах 81-105°C и повышенное давление, достаточное для перевода всех компонентов реакционной смеси в жидкое состояние. Воду подавали с производительностью 120-186 л/ч, углеводороды C₄- с производительностью 23-130 л/ч (объемное соотношение вода : углеводороды изменялось в

интервале 1,3-8,1). В отработанных углеводородах оставалось от 0,99 до 9,2% масс. изобутилена и степень его извлечения составляла 84-98,7%.

Приведенный выше метод гидратации изобутилена с некоторыми интерпретациями лежит в основе всех работающих в РФ производств изобутилена полимеризационной чистоты (г.г. Нижнекамск, Тольятти, Тобольск). В ОАО «Нижнекамскнефтехим» для достижения высокой степени извлечения изобутилена до его остаточного содержания менее 0,5% масс используют 3 последовательно соединенных гидрататора, содержащих по 2 слоя катализатора высотой 4-6 метров каждый. В ООО «Тольяттикаучук» работают два параллельно соединенных гидрататора, в один из которых загружено 5 слоев формованного катализатора высотой 1,5-2,0 каждый и гидратацию проводят аналогично приведенному выше способу. Общая высота и объем слоев катализатора много меньше по сравнению с процессом гидратации ОАО «Нижнекамскнефтехим», что, вероятно, обуславливало высокое остаточное содержание изобутилена (до 10% масс.) в отработанных углеводородах при подаче исходного углеводородного сырья в пределах 5-8 т/час и использовании формованного КУ-2 и гранулированного полипропилена производства ООО «Промсервис» г. Нижнекамск.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходного сырья и материалов

2.1.1 Макропористый сульфокатионит Амберлист 15ВЕТ производства компании «Rohm and Haas»

Основные характеристики согласно паспортным данным представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Физико-химические характеристики макропористого сульфокатионита Амберлист 15ВЕТ

Наименование показателей	Нормы
1. Внешний вид	Непрозрачные гранулы
2. Массовая доля влаги, %	52-57
3. Полная статическая обменная емкость, мг-экв/см ³ , не менее	1,7
4. Средний диаметр пор, Å	300
5. Содержание мелких частиц (<0,355 мм) не более, %	1
6. Содержание крупных гранул (>1,180 мм) не более, %	5
7. Средний размер частиц, мкм	600-850
8. Площадь поверхности, м ² /г	53

2.1.2 Катализатор КУ-2-23ФПП. ТУ 2174-050-48158319-2008г.

Основные требования ТУ 2174-050-48158319-2008г. приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Технические требования на катализатор КУ-2-23ФПП.

Наименование показателя	Значение показателя
1. Внешний вид	Гранулы в форме колец светло-серого, темно-серого или светло-желтого цвета
2. Гранулометрический состав: а) размер гранул, мм - диаметр гранул - длина гранулы б) массовая доля рабочей фракции, %, не менее	6-9 5-15 70
3. Массовая доля влаги %, не более	40

Продолжение таблица 1.2

4. Полная статическая обменная емкость, мг-экв/г, не менее	2,5
5. Каталитическая активность, %, не менее	55
6. Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,6
7. Массовая доля свободной серной кислоты, %, не более	не нормируется

2.1.3 Фракция изобутановая, ТУ 0272-025-00151638-99.

Таблица 1.3 – Технические требования на изобутановую фракцию.

Наименование компонентов	Нормы ТР
1. Массовая доля компонентов, %: <ul style="list-style-type: none"> • углеводородов C₁-C₂, не более • пропан, не более • изобутан, не менее • суммы бутиленов, не более • нормальный бутан, не более • Сумма углеводородов C₅ и выше, не более 	не нормируется 1,5 97,0 0,5 2,0 отс.
2. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,005
3. Содержание свободной воды и щелочи	отс.

Типичный состав фракции изобутановой представлен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Состав C₄- фракции.

Наименование Компонентов	Содержание, % мас.	
	состав 1	состав 2
C ₃	0,29	0,21
<i>i</i> C ₄ H ₁₀	97,69	97,66
<i>n</i> C ₄ H ₁₀	1,07	0,90
α C ₄ H ₁₀	0,03	0,01
<i>i</i> C ₄ H ₈	0,91	0,92
C ₄ H ₆	0,01	0,001

2.1.4 Триметилкарбинол ТУ 2421-132-05766801-2003 (ТМК-азеотроп).

Основные требования ТУ 2421-132-05766801-2003 приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Технические требования на спирт бутиловый третичный.

№ п/п	Наименование показателя	Норма	
		А	Б
1	Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	
2	Плотность при 20°С, г/см ³ , в пределах	0,810-0,820	0,810-0,820
3	Содержимое сухого остатка, мг/100см ³ , не более	15	15
4	Показатель преломления, в пределах	1,385-1,386	1,385-1,386
5	Массовая доля воды, %, не более	13	14
6	Массовая доля примесей в пересчете на безводный спирт, %, не более	0,4	0,4

2.2 Методика анализа реакционной смеси

2.2.1 Для анализа состава С₄-фракции применяли хроматограф газовый лабораторный Цвет-800 с детектором по теплопроводности

Хроматографическая колонка длиной 6м, диаметром 3 мм, заполненная сорбентом: 8% вазелинового масла на ТЗК (фракция 0,25-0,14 мм).

Режим работы хроматографа:

Температура термостата колонки	40 °С
Температура испарителя	50 °С
Расход газа - носителя (водород)	40 мл/мин
Объем вводимой газообразной пробы	1 мл

2.2.2 Общий состав реакционной массы определяли на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

Хроматографическая колонка длиной 3м, диаметром 3мм, заполненная сорбентом 10% ОП-10 на полихrome.

Режим работы хроматографа:

Температура термостата колонки	110 °С
Температура испарителя	125 °С
Расход газа-носителя (водород)	720мл/мин
Объем вводимой исходной пробы	1 мкл

Анализируемую пробу и шприц охлаждали в охлаждающей смеси с температурой не менее минус 20 °С. Охлажденным шприцом набирали необходимый объем исходной пробы в жидком состоянии и вводили в дозатор хроматографа.

2.3 Методика проведения опытов по дегидратации ТМК в жидкой фазе при повышенном давлении.

Опыты по изучению реакции дегидратации ТМК в жидкой фазе при давлении 9-18 атм проводили в металлическом реакторе периодического действия из нержавеющей стали, снабженном термостатирующей рубашкой. Схема лабораторной установки показана на рисунке 2.1. Навески азеотропа ТМК и влажного катализатора загружали через загрузочное отверстие реактора, которое затем герметично закрывали. Реактор помещали на весы и через вентиль передавливали из баллона необходимое количество инерта - изобутана. Изобутан выполнял роль инертного растворителя и стандарта, относительно которого определяли содержание изобутилена и навеска которого обеспечивала гомогенность исходной смеси компонентов. Температуру реакционной массы поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,5$ °С подачей в рубашку реактора теплоносителя из термостата. Перемешивание осуществляли на шейкере PSU-20i BioSan, с частотой 180-200 мин⁻¹.

За скоростью протекания реакции дегидратации следили по возрастанию содержания изобутилена в реакционной массе, для чего во время проведения опыта при установившемся режиме через определенные промежутки времени из реактора отбирали газообразные пробы углеводородов C₄ и анализировали газохроматографическим методом. За начало проведения реакции принимали момент достижения реакционной

смесью заданного значения температуры после подачи в рубашку теплоносителя. По результатам анализа рассчитывали состав продуктов реакции.

Зная навески исходных реагентов и поправочные коэффициенты распределения изобутилена в газовой и жидкой фазах, проводили расчет концентраций всех компонентов реакционной смеси в моль/л. Анализ жидкой фазы, проводимый в конце каждого опыта, показывал, что разложение ТМК идет только с образованием изобутилена и воды. Протекание побочных реакций, таких, как димеризация изобутилена, отмечено не было.

По окончании синтеза отбирали реакционную массу через иглу в металлический контейнер объемом 10-12 мл, анализ пробы проводили методом газожидкостной хроматографии.

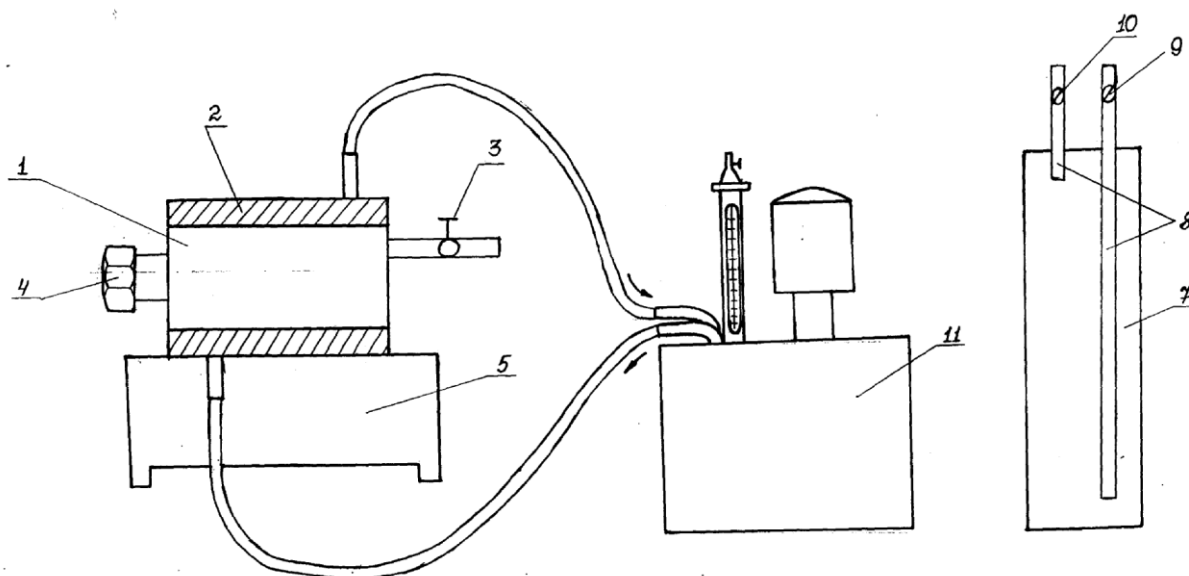
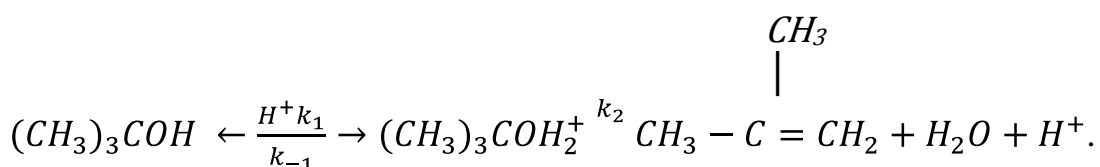


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки

1 – реактор; 2 – «рубашка» реактора; 3,9,10 – вентиль; 4 – загрузочный люк; 5 – перемешивающее устройство; 6 – контактный термометр; 7 – металлический баллон; 8 – сифон; 11 – термостат.

3. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ЧАСТЬ

Изучены кинетические закономерности реакции жидкофазной дегидратации ТМК в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15). Реакция дегидратации ТМК протекает при повышенной температуре в присутствии кислотного катализатора по схеме



Из научно-технической литературы известно, что лимитирующей стадией реакции дегидратации ТМК является мономолекулярный распад активированного комплекса, получаемого в результате быстрого взаимодействия молекул спирта с протонами сульфогруппы $-SO_3H$ катализатора, до молекулы воды и изобутилена с выделением катализатора. Вода не принимает участия в лимитирующей стадии реакции и не должна оказывать влияния на скорость реакции, но она может оказывать влияние на степень гидратации протона, тем самым изменяя его активность. В связи с этим основная серия опытов была проведена с использованием азеотропной смеси ТМК (≈ 88 % мас.) и воды, которая получается на производстве изобутилена как промежуточный продукт и используется на второй стадии дегидратации ТМК. Степень превращения ТМК поддерживали невысокой, чтобы выделяемая при разложении спирта вода не оказывала существенного влияния на начальную концентрацию воды в реакционной массе.

При исследовании кинетических закономерностей изучили влияние температуры на скорость реакции дегидратации в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15). Опыты проводили при температуре 60, 70, 80, 90 и 100 °С. Проведено также исследование влияния воды на скорость реакции при температуре 80 °С.

3.1 Влияние температуры на скорость реакции дегидратации ТМК в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП

Опыты по изучению скорости реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП проводили при температурах 60, 70, 80, 90 и 100 °С. Температура в каждом опыте поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Во всех опытах использовали одну и ту же навеску высушенного до постоянного веса сульфокатионита. В качестве исходного реагента использовали водный раствор ТМК с содержанием основного вещества 88,15 % масс. Такой состав обусловлен азеотропной смесью ТМК и H_2O , которая получается при выделении третичного спирта из его низкоконцентрированного водного раствора на промышленном производстве и подается на стадию разложения.

В реакционную смесь вводили небольшое количество изобутана в котором определяли изменяющееся содержание изобутилена в ходе проведения эксперимента. По известной концентрации изобутилена в изобутане рассчитывали полный состав реакционной массы.

Условия проведения опытов с использованием формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП в интервале температур 60-100 °С приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Условия проведения опытов по дегидратации ТМК с использованием формованного сульфокатионитного КУ-2-23ФПП.

№ п/п	t, °C	Загрузка исходных компонентов, г		Vp.м., л	Катализатор КУ-2-23ФПП, г	τ опыта, мин
		iC ₄ H ₁₀	Водный раствор ТМК			
1	60	20	79,78	0,1435	0,7764	360
2	70	24	79,52	0,1540	0,7764	360
3	80	19	79,66	0,1441	0,7764	240
4	80	22	79,93	0,1539	0,3746	300
5	90	20	79,81	0,1530	0,3746	120
6	100	20	79,93	0,1574	0,3746	120
7	100	20	79,83	0,1567	0,3746	120

В каждом из приведенных опытов первую пробу газовой фазы отбирали в момент достижения реакционной массой заданного значения температуры. Этот момент отбора пробы являлся началом отсчета времени проведения эксперимента.

В дальнейшем через определенные промежутки времени продолжали отбор газофазных проб для анализа в них содержания изобутилена газохроматографическим методом.

Результаты газохроматографических анализов представлены в таблице 1.2. По содержанию изобутилена в изобутане и загрузке исходных компонентов рассчитали концентрации в моль/л всех реагентов в реакционной массе и степень превращения ТМК. Результаты расчетов приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Результаты расчета концентрации всех реагентов в реакционной массе и степени превращения ТМК.

№ п/п	t, °C	τ, мин	Содержание iC ₄ H ₈ в iC ₄ H ₁₀ , % мас.	СтМК, моль/л	ln СтМК	ln C° _{ТМК} /СтМК*10 ³	Степень превращения X ₁ , %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	60	0	0,773	6,61380	1,8892	0,0000	0,00
		60	0,868	6,61142	1,8888	0,3599	0,04
		120	0,936	6,60971	1,8885	0,6186	0,06
		180	1,106	6,60544	1,8879	1,2648	0,13
		210	1,115	6,60521	1,8879	1,2996	0,13
		240	1,143	6,60451	1,8878	1,4056	0,14
		300	1,254	6,60171	1,8873	1,8297	0,18
		360	1,292	6,60075	1,8872	1,9751	0,20
2	70	0	0,691	6,13930	1,8147	0,0000	0,00
		60	1,092	6,12810	1,8129	1,8260	0,18
		120	1,472	6,11730	1,8111	3,5899	0,36
		180	1,840	6,10690	1,8094	5,2914	0,53
		210	2,143	6,09818	1,8080	6,7204	0,67
		240	2,205	6,09640	1,8077	7,0123	0,70
		270	2,395	6,09092	1,8068	7,9116	0,79
		300	2,729	6,08124	1,8052	9,5021	0,95
		330	3,011	6,07301	1,8039	10,8564	1,08
		360	3,251	6,06597	1,8027	12,0163	1,19
3	80	0	0,678	6,58610	1,8850	0,0000	0,00
		30	1,185	6,57970	1,8840	0,9722	0,10

Продолжение таблицы 1.2

		60	1,676	6,56230	1,8813	3,6202	0,36
		90	2,093	6,55220	1,8798	5,1605	0,51
		120	2,606	6,53960	1,8779	7,0854	0,71
		150	2,930	6,53160	1,8767	8,3094	0,83
		180	3,424	6,51930	1,8748	10,1944	1,01
		210	3,693	6,51260	1,8737	11,2226	1,12
		240	4,145	6,50110	1,8720	12,9900	1,29
4	80	0	1,142	6,14949	1,8164	0,00000	0,00
		30	1,309	6,14516	1,8157	0,70437	0,07
		60	1,222	6,14742	1,8160	0,33667	0,03
		90	1,599	6,13761	1,8144	1,93374	0,19
		110	1,577	6,13818	1,8145	1,84087	0,18
		120	1,784	6,13277	1,8137	2,72263	0,27
		150	1,984	6,12751	1,8128	3,58068	0,36
		180	2,449	6,11521	1,8107	5,59004	0,56
		210	2,477	6,11447	1,8108	5,71106	0,57
		240	2,652	6,10981	1,8099	6,47348	0,65
		270	2,896	6,10328	1,8088	7,54282	0,75
		300	3,525	6,08630	1,8060	10,32881	1,03
5	90	0	0,686	6,18880	1,8227	0,00000	0,00
		15	1,030	6,18071	1,8214	1,30806	0,13
		30	1,329	6,17363	1,8203	2,45421	0,25
		45	1,653	6,16591	1,8190	3,70547	0,37
		60	1,710	6,16454	1,8188	3,92769	0,39
		75	2,020	6,15710	1,8176	5,13532	0,51
		90	2,615	6,14267	1,8148	7,48171	0,75
		105	2,732	6,13982	1,8153	7,94578	0,79
		120	3,170	6,12906	1,8130	9,69981	0,97
6	100	0	0,787	6,04931	1,7999	0,00000	0,00
		15	1,576	6,03117	1,7969	3,0032	0,30
		30	2,246	6,01551	1,7943	5,6031	0,56
		45	3,064	5,99611	1,7911	8,8333	0,88
		60	3,746	5,97967	1,7884	11,5788	1,15
		75	4,422	5,96317	1,7856	14,3420	1,42
		90	5,285	5,94167	1,7820	17,9540	1,78
		105	5,718	5,93077	1,7802	19,7902	1,96
		120	6,502	5,91087	1,7768	23,1512	2,29
7	100	0	0,935	6,05720	1,8012	0,0000	0,00
		10	1,496	6,04420	1,7991	2,1485	0,21
		20	2,370	6,02370	1,7957	5,5460	0,55
		30	2,921	6,01050	1,7935	7,7397	0,77
		45	3,799	5,98930	1,7900	11,2731	1,12
		60	5,236	5,95370	1,7840	17,2348	1,71

Продолжение таблицы 3.2

	75	5,956	5,93550	1,7810	20,2964	2,01
	90	6,736	5,91540	1,7776	23,6885	2,34
	105	7,288	5,90100	1,7751	26,1258	2,58
	120	8,140	5,87840	1,7713	29,9630	2,95

Кинетические кривые изменения концентрации изобутилена в изобутане во времени в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП представлены на (рис. 1.1).

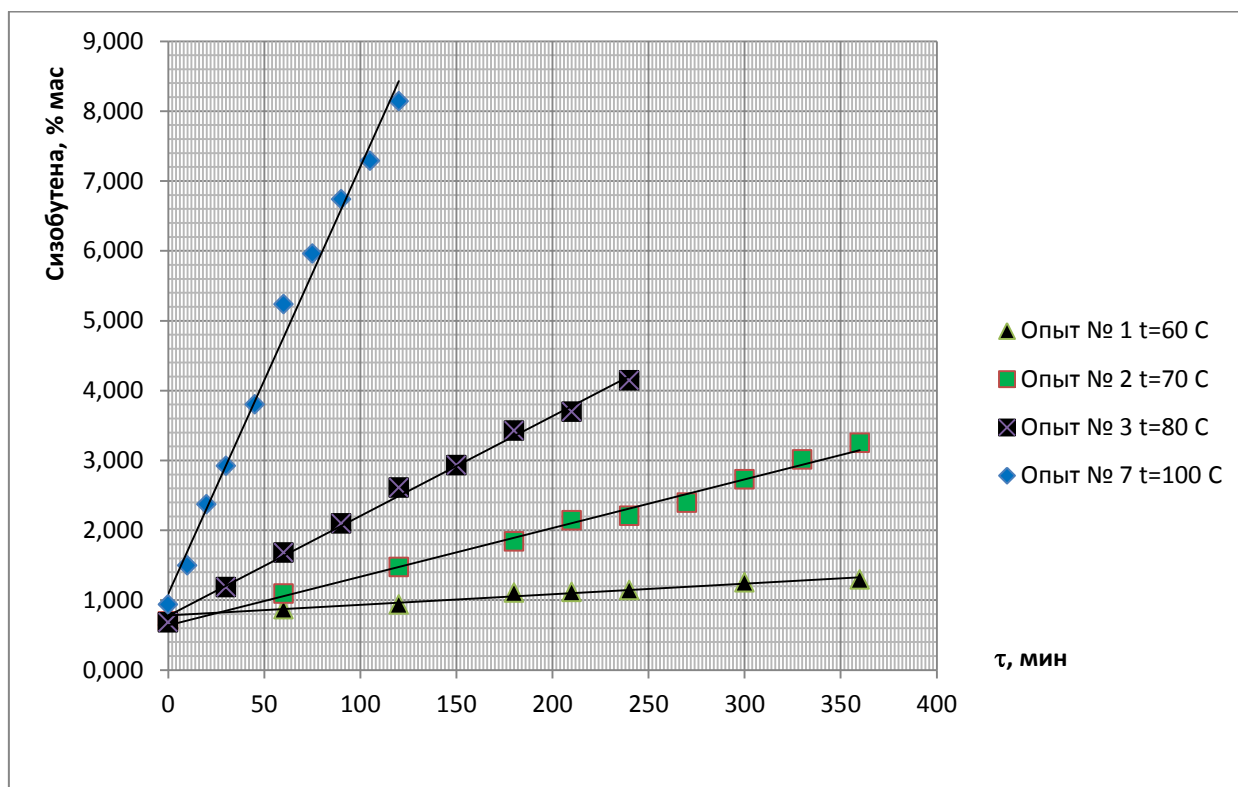


Рисунок 1.1 – Изменение концентрации изобутилена в изобутане в ходе реакции дегидратации при температурах 60, 70, 80 и 100 °С в присутствии катализатора КУ-2-23ФПП.

Видно, что при температуре 60 °С реакция дегидратации протекает с низкой скоростью, концентрация изобутилена изменяется от 0,773 до 1,292 % мас. Однако даже при таком незначительном повышении содержания изобутилена мы получили четкую концентрационную зависимость на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Зная загружаемую навеску изобутана G_1 (г), вычисляется выделившееся количество в граммах изобутилена $\Delta G_{iC_4H_8}$ и количество разложившегося ТМК $\Delta G_{ТМК}$:

$$\Delta G_{iC_4H_8} = \frac{G_1 C_{iC_4H_8}}{100 - C_{iC_4H_8}} \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{ТМК}} = \frac{MM_{\text{ТМК}} \Delta G_{iC_4H_8}}{MM_{iC_4H_8}} (2)$$

где, $MM_{\text{ТМК}}$ и $MM_{iC_4H_8}$ - молекулярная масса ТМК и изобутилена, $C_{iC_4H_8}$ - концентрация изобутилена.

Степень превращения ТМК (X) рассчитываем по следующей формуле:

$$X = \frac{MM_{\text{ТМК}} \Delta G_{iC_4H_8} \times 100}{MM_{iC_4H_8} G_{\text{ТМК}}^{\text{исх}}} (3)$$

Изменение степени превращения ТМК во времени приведены на (рис. 1.2). Если при температуре 60 °С степень превращения ТМК составляет 0,2 % , то при 100 °С достигает ≈ 3 %.

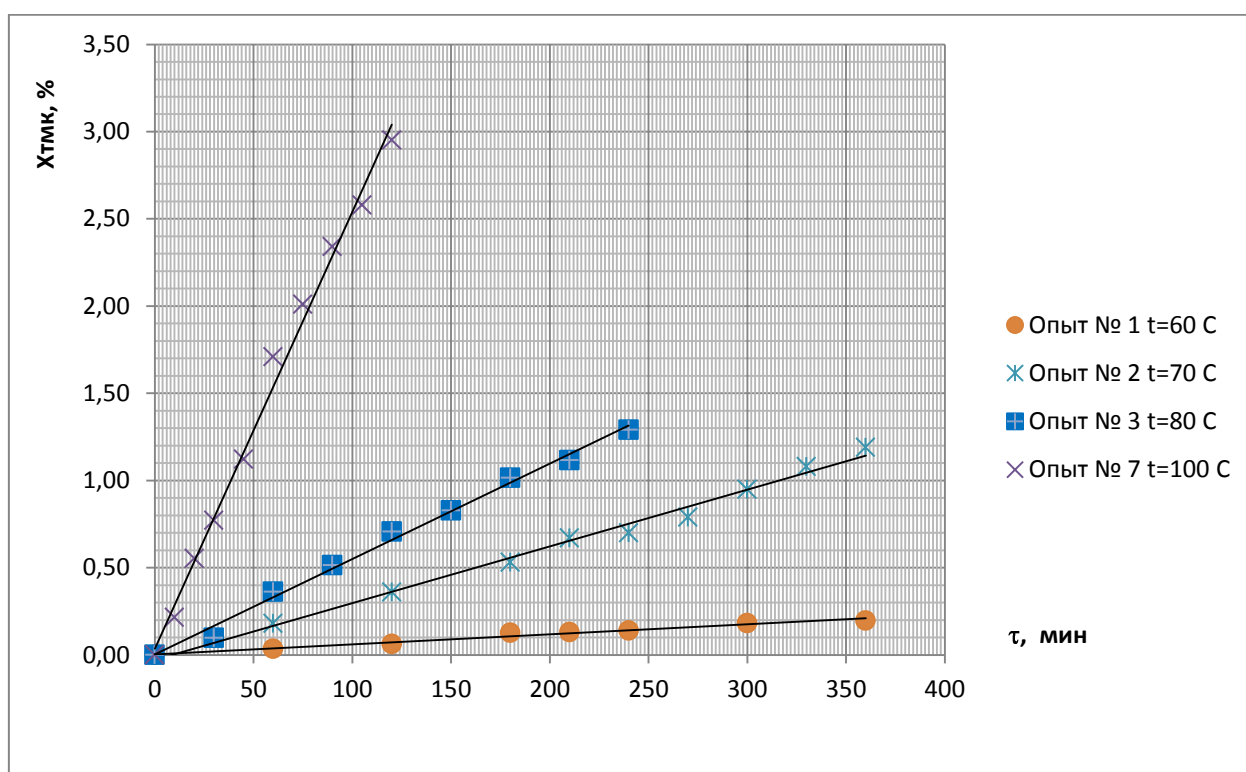


Рисунок 1.2 – Степень превращения триметилкарбинола в температурном интервале от 60 до 100 °С в присутствии катализатора КУ-2-23ФПП.

На основе обширной обработки научных работ для описания скорости реакции дегидратации ТМК было предложено дифференциальное уравнение псевдогомогенного катализа. Уравнение скорости реакции дегидратации ТМК имеет вид:

$$\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = -k, C_{\text{кат}} C_{\text{ТМК}} (4)$$

После интегрирования получим.

$$-\ln C_{\text{ТМК}} = k, C_{\text{кат}} \tau + \text{const} (5)$$

$$\text{где, } \text{const} = -\ln C_{\text{ТМК}}^0$$

После подстановки значения *const* получим

$$\ln C_{\text{ТМК}}^0 - \ln C_{\text{ТМК}} = k, C_{\text{кат}} \tau (6)$$

$$\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} = k, C_{\text{кат}} \tau (7)$$

$$C_{\text{ТМК}} = C_{\text{ТМК}}^0 e^{-k, C_{\text{кат}} \tau} (8)$$

В случае отсутствия ингибирующего влияния воды и обратной реакции мы должны получить прямолинейные зависимости концентрации ТМК во времени в координатах $\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} - \tau$, уравнение (7). Типичные зависимости изменения концентрации ТМК во времени в координатах $\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} - \tau$ приведены на (рис. 1.3).

Текущая концентрация ТМК в реакционной массе в моль/л вычисляется по формуле:

$$C_{\text{ТМК}} = (G_{\text{ТМК}}^{\text{исх}} - \Delta G_{\text{ТМК}}) / MM_{\text{ТМК}} V_0 (9)$$

где, $G_{\text{ТМК}}^{\text{исх}}$ – загружаемая навеска ТМК в г. Объем реакционной массы V_0 находится по формуле:

$$V_0 = \frac{m}{i=1} G_i / \rho_{\text{см}} (10)$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{см}}} = \frac{m}{i=1} \frac{G_i}{\rho_i \frac{m}{i=1} G_i} (11)$$

где, $\rho_{\text{см}}$ – плотность смеси при температуре t °С, G_i – масса загружаемого i -го компонента.

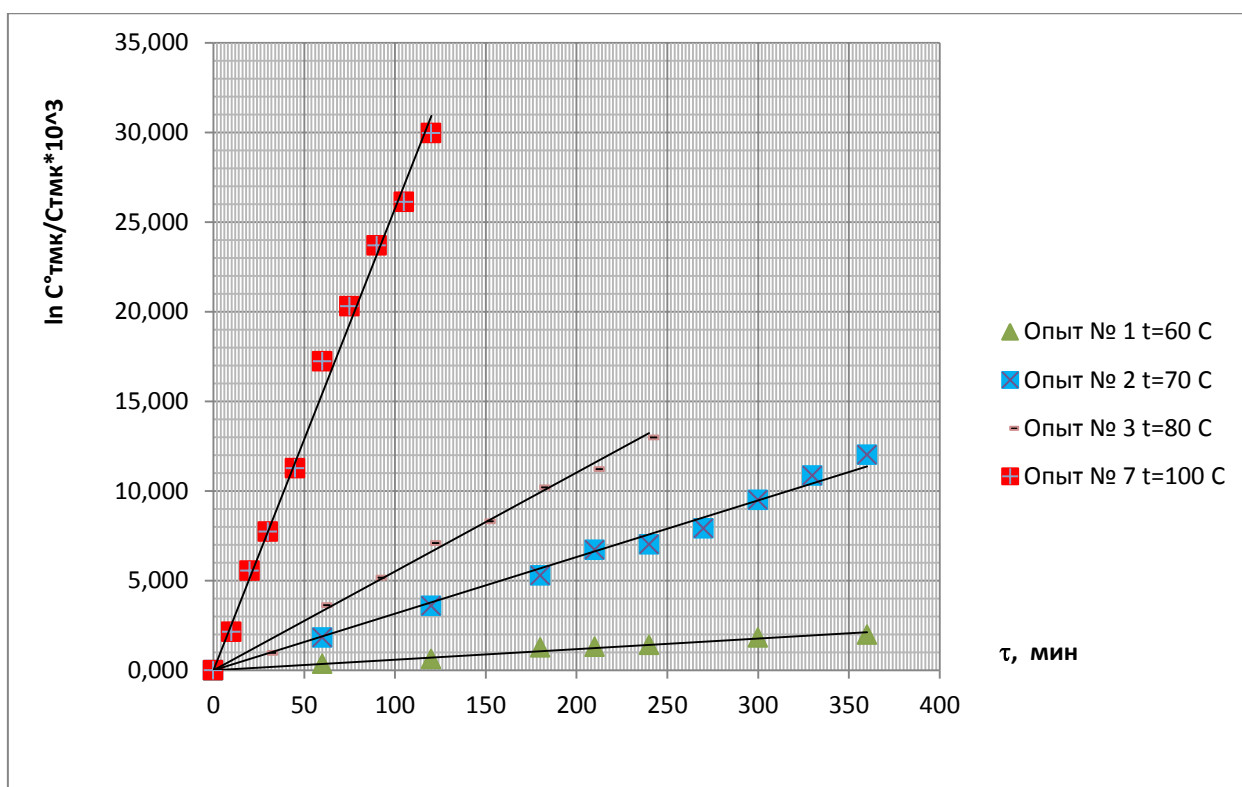


Рисунок 1.3 – Протекание реакции дегидратации при различных температурах в присутствии катализатора КУ-2-23ФПП.

Видно, что даже при самой высокой степени превращения ТМК (100 °С) все точки хорошо ложатся на прямую. Для всех проведенных опытов рассчитали константу скорости нелинейным методом наименьших квадратов согласно уравнения (11). Результаты расчета приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Результаты расчета константы скорости реакции дегидратации ТМК в интервале температур 60-100 °С и активационных параметров в присутствии формованного сульфокатионитного КУ-2-23ФПП.

№ п/п	t, °С	$k \cdot 10^3, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	ln k	$1/T \cdot 10^3$	Примечание
1	60	0,27	-8,216	3,003	$k_0 = 3,27 \cdot 10^{14} \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $E_{\text{акт}} = 114,92 \text{ кДж/моль}$
2	70	1,66	-6,400	2,915	
3	80	2,55	-5,972	2,833	
4	80	2,78	-5,885	2,833	
5	90	8,14	-4,811	2,755	
6	100	31,18	-3,438	2,681	
7	100	31,96	-3,443	2,681	

График зависимости константы скорости от температуры представлен на (рис. 1.4).

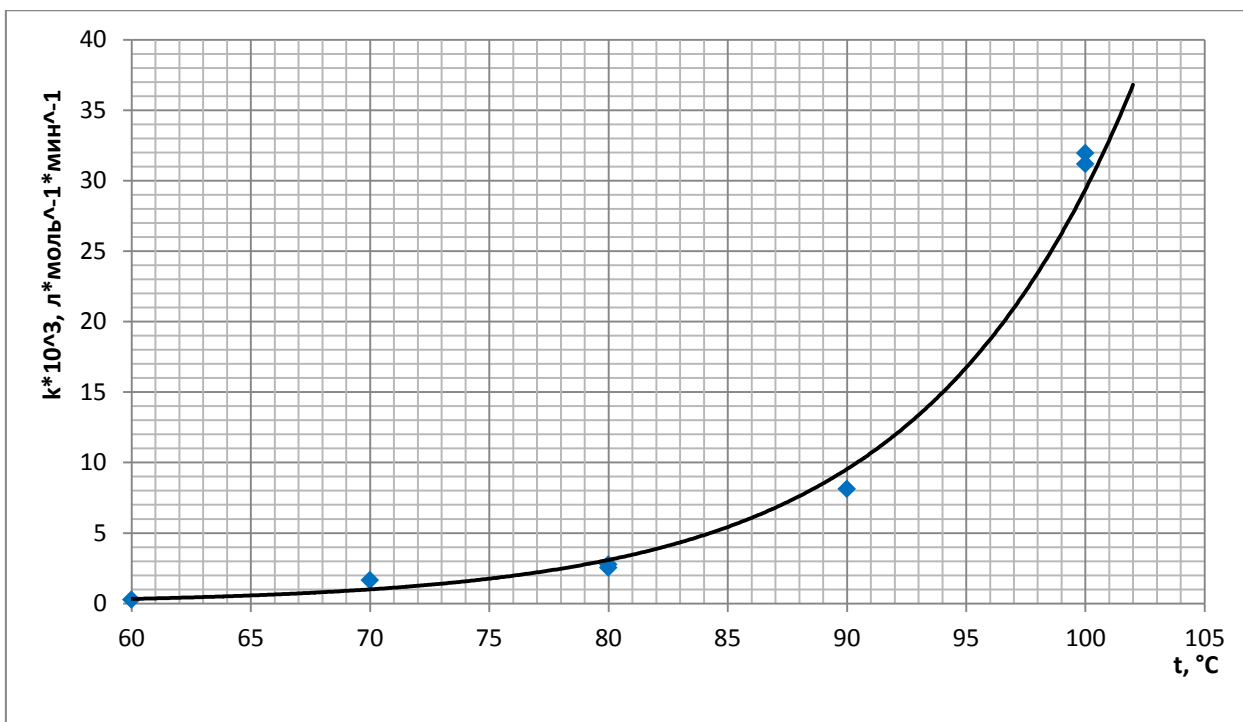


Рисунок 1.4 – Зависимость константы скорости от температуры.

Зависимость константы скорости от температуры в Аррениусовских координатах представлены на рисунке 1.5 ($\ln k - 1/T$).

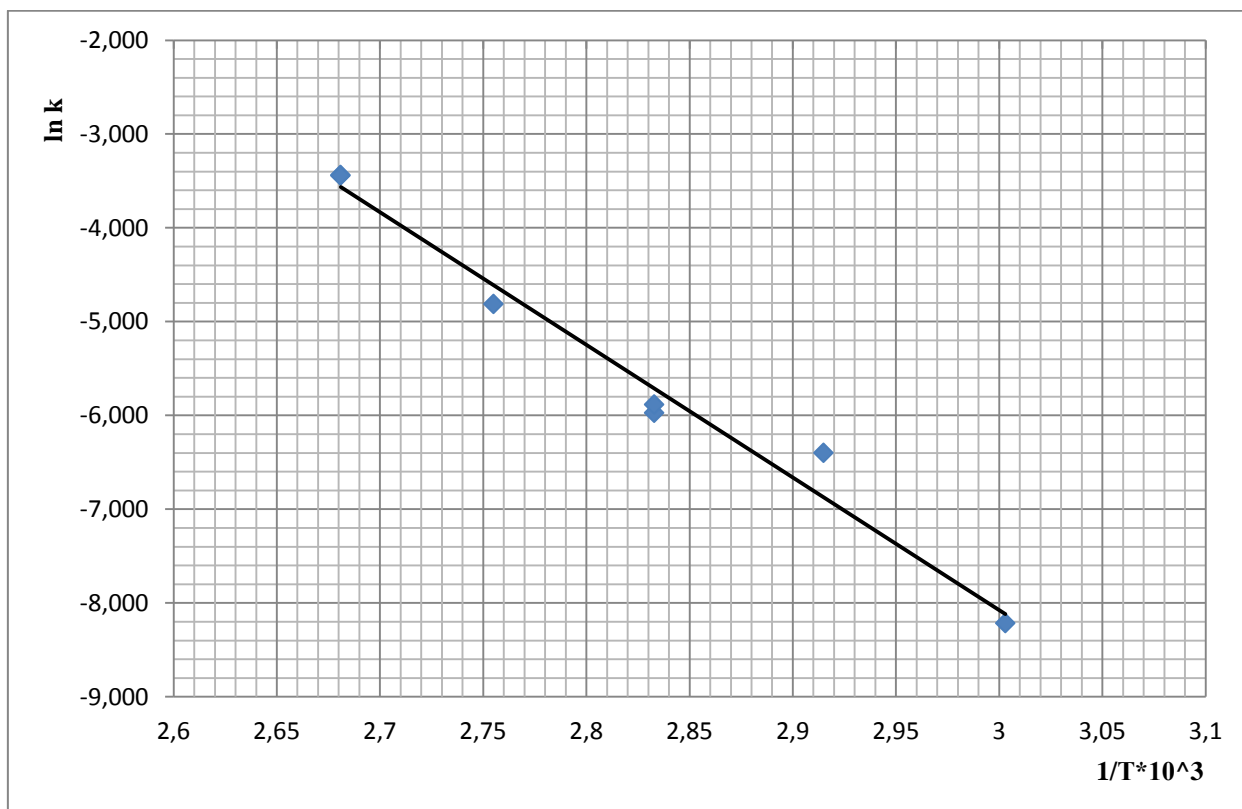


Рисунок 1.5 – Зависимость константы скорости реакции дегидратации триметилкарбинола от температуры в координатах ($\ln k - 1/T$).

Видно, что рассчитанные значения хорошо ложатся на прямую. Обработку экспериментальных результатов провели нелинейным методом

наименьших квадратов по уравнению Аррениуса $k = k_0 e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$. Рассчитаны активационные параметры уравнения скорости реакции, которые представлены в таблице 1.3.

3.2 Влияние температуры на скорость реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15

Опыты по изучению скорости реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15 в качестве катализатора проводили при температурах 60, 70, 80, 90 и 100 °С. Температура в каждом опыте поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Во всех опытах использовали одну и ту же навеску высушенного до постоянного веса сульфокатионита. В качестве исходного реагента использовали водный раствор ТМК с содержанием основного вещества 88,15 % масс. Такой состав обусловлен азеотропной смесью ТМК и H_2O , которая получается при выделении третичного спирта из его низкоконцентрированного водного раствора на промышленном производстве и подается на стадию разложения.

В реакционную смесь вводили небольшое количество изобутана в котором определяли изменяющееся содержание изобутилена в ходе проведения эксперимента. По известной концентрации изобутилена в изобутане рассчитывали полный состав реакционной массы.

Условия проведения данной серии опытов в интервале температур приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Условия проведения опытов по дегидратации ТМК в присутствии в качестве катализатора макропористого сульфокатионита Amberlyst 15.

№ п/п	t, °C	Загрузка исходных компонентов, г		Катализатор, г	Vp.м., л	Скат, моль/л
		iC ₄ H ₁₀	Водный раствор ТМК	Amberlyst 15		
1	100	21	79,78	0,2615	0,1597	0,00819
2	90	23	79,99	0,2615	0,1601	0,00817
3	80	24	79,78	0,2615	0,1581	0,00827
4	70	21	80,02	0,2615	0,1488	0,00879
5	60	22	80,21	0,2615	0,1481	0,00883

В каждом из приведенных опытов первую пробу газовой фазы отбирали в момент достижения реакционной массой заданного значения температуры. Этот момент отбора пробы являлся началом отсчета времени проведения эксперимента.

В дальнейшем через определенные промежутки времени продолжали отбор газофазных проб для анализа в них содержания изобутилена газохроматографическим методом.

Результаты газохроматографических анализов представлены в таблице 2.2. По содержанию изобутилена в изобутане и загрузке исходных компонентов рассчитали концентрации в моль/л всех реагентов в реакционной массе и степень превращения ТМК. Результаты расчетов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты расчета концентрации всех реагентов в реакционной массе и степени превращения ТМК.

№ п/п	t, °С	τ, мин	Содержание iC4H8 в iC4H10, % мас.	СтМК, моль/л	ln СтМК	ln C°ТМК/СтМК*10 ³	Степень превращения X1, %		
1	100	0	1,1378	5,93632	1,78109	0,00000	0,00		
		10	3,623	5,87581	1,77084	10,24549	1,02		
		20	6,14	5,81120	1,75979	21,30232	2,11		
		30	8,1	5,75844	1,75067	30,42281	3,00		
		45	10,765	5,68298	1,73748	43,61367	4,27		
		60	12,822	5,62158	1,72661	54,47665	5,30		
		75	14,681	5,56355	1,71624	64,85302	6,28		
		90	16,194	5,51441	1,70736	73,72475	7,11		
		105	17,574	5,46803	1,69892	82,17101	7,89		
		120	18,851	5,42369	1,69078	90,31302	8,64		
		2	90	0	1,183	5,93565	1,78098	0,00000	0,00
				10	2,158	5,91006	1,77666	4,32056	0,43
20	3,024			5,88691	1,77273	8,24530	0,82		
30	3,848			5,86452	1,76892	12,05590	1,20		
45	5,049			5,83391	1,76369	17,28910	1,71		
60	6,043			5,80285	1,75835	22,62737	2,24		
75	7,018			5,77453	1,75346	27,51967	2,71		
90	7,983			5,74592	1,74849	32,48650	3,20		
105	8,813			5,72082	1,74411	36,86439	3,62		
120	9,462			5,70088	1,74062	40,35599	3,95		
3	80			0	0,838	6,00259	1,79219	0,00000	0,00

Продолжение таблицы 2.2

		15	1,346	5,98866	1,78987	2,32336	0,23
		30	1,884	5,97374	1,78737	4,81785	0,48
		60	2,861	5,94624	1,78276	9,43196	0,94
		90	3,795	5,91942	1,77824	13,95257	1,39
		120	4,581	5,89644	1,77435	17,84226	1,77
		150	5,616	5,86560	1,76910	23,08626	2,28
		180	6,16	5,84912	1,76629	25,89982	2,56
4	70	0	0,842	6,39449	1,85544	0,00000	0,00
		15	1,045	6,38933	1,85463	0,80727	0,08
		30	1,209	6,38514	1,85397	1,46327	0,15
		60	1,58	6,37563	1,85248	2,95377	0,30
		90	1,917	6,36692	1,85112	4,32085	0,43
		120	2,233	6,35871	1,84983	5,61116	0,56
		150	2,521	6,35117	1,84864	6,79763	0,68
		180	2,916	6,34076	1,84700	8,43805	0,84
5	60	0	0,691	6,44099	1,86268	0,00000	0,00
		120	1,235	6,42641	1,86042	2,26619	0,23
		180	1,521	6,41868	1,85921	3,46977	0,35
		240	1,769	6,41194	1,85816	4,52038	0,45
		300	2,013	6,40528	1,85712	5,55960	0,55
		360	2,263	6,39841	1,85605	6,63273	0,66

В качестве примера рассчитываем объем реакционной смеси при температуре 100°C. Используем правило аддитивности, согласно которому объем смеси равен сумме объемов всех компонентов, составляющих смесь.

$$V_{\text{см}}^{100} = V_{i-C_4H_{10}}^{100} + V_{\text{ТМК}}^{100} + V_{H_2O}^{100}$$

$V_{i-C_4H_{10}}^{100}$ равен массе изобутана, деленной на его плотность, при температуре 100 °С. Аналогично находим объем других компонентов.

$$V_{i-C_4H_{10}}^{100} = \frac{m_{i-C_4H_{10}}}{\rho_{i-C_4H_{10}}^{100}} = \frac{21 \text{ г}}{428 \text{ г/л}} = 0,04907 \text{ л}$$

Масса ТМК равна:

$$m_{\text{ТМК}} = m_{\text{азеотр}} \frac{C_{\text{ТМК}}}{100} = 79,78 \text{ г} \frac{88,15\%}{100\%} = 70,33 \text{ г}$$

$$V_{\text{ТМК}}^{100} = \frac{m_{\text{ТМК}}}{\rho_{\text{ТМК}}^{100}} = \frac{70,33 \text{ г}}{698,2 \text{ г/л}} = 0,10074 \text{ л}$$

Масса воды равна:

$$m_{H_2O} = m_{\text{азеотр}} \frac{C_{H_2O}}{100} = 79,78 \text{ г} \frac{11,85\%}{100\%} = 9,45 \text{ г}$$

$$V_{H_2O}^{100} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^{100}} = \frac{9,45 \text{ г}}{958,1 \text{ г/л}} = 0,00986 \text{ л}$$

$$V_{см} = 0,1597 \text{ л}$$

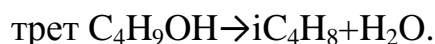
Используемый водный раствор ТМК содержит:

88,15 % мас. ТМК

11,85% мас. H₂O

Исходный изобутан содержит 0,92 % мас. изобутилена, остальное – изобутан и другие инертные компоненты (бутан и н-бутены).

По изменению содержание изобутена и в изобутане рассчитываем его вновь образующееся количество за счет дегидратации ТМК по следующей реакции:



Зная количество полученного изобутена, рассчитываем количество образующейся воды и прореагировавшего ТМК, а затем их текущие концентрации в реакционной массе, количество инертных углеводородов остается постоянным.

В опыте, проведенном при температуре 100 °С, загружено 21 г изобутана, где :

$$m_{ин} = m_{iC_4H_{10}} \frac{C_{ин}}{100} = 21 \text{ г} \frac{99,08\%}{100\%} = 20,807 \text{ г}$$

$$m_{iC_4H_8} = m_{iC_4H_{10}} \frac{C_{iC_4H_8}}{100} = 21 \text{ г} \frac{0,92\%}{100\%} = 0,193 \text{ г}$$

В момент достижения температуры в реакторе 100°С углеводородная фаза содержала 1,138% мас. изобутена, 98,962% мас. инерта.

Масса изобутена составит:

$$m_{iC_4H_8} = \frac{m_{ин} C_{iC_4H_8}}{C_{ин}} = \frac{20,807 \text{ г} * 1,138\%}{98,862\%} = 0,240 \text{ г}$$

Масса образовавшегося изобутена составит:

$$m_{iC_4H_8}^0 \text{ обр} = m_{iC_4H_8}^0 - m_{iC_4H_8}^{исх} = 0,240 \text{ г} - 0,193 \text{ г} = 0,047 \text{ г}$$

ИЛИ В МОЛЬ:

$$n_{iC_4H_8 \text{ обр}}^0 = \frac{m_{iC_4H_8 \text{ обр}}^0}{MM_{iC_4H_8}} \frac{0,047 \text{ г}}{56,11 \text{ г/моль}} = 0,000838 \text{ моль}$$

$$MM_{iC_4H_8} = 56,11 \text{ г/моль}$$

$$MM_{\text{ТМК}} = 74,12 \text{ г/моль}$$

$$MM_{H_2O} = 18,01 \text{ г/моль}$$

В реактор загрузили 0,193 г iC_4H_8 или в молях

$$n_{iC_4H_8}^{\text{исх}} = \frac{m_{iC_4H_8}^{\text{исх}}}{MM_{iC_4H_8}} \frac{0,193 \text{ г}}{56,11 \text{ г/моль}} = 0,00344 \text{ моль}$$

70,33 г ТМК или в молях

$$n_{\text{ТМК}}^{\text{исх}} = \frac{m_{\text{ТМК}}^{\text{исх}}}{MM_{\text{ТМК}}} \frac{70,33 \text{ г}}{74,12 \text{ г/моль}} = 0,94887 \text{ моль}$$

9,45 г H_2O или в молях

$$n_{H_2O}^{\text{исх}} = \frac{m_{H_2O}^{\text{исх}}}{MM_{H_2O}} \frac{9,45 \text{ г}}{18,01 \text{ г/моль}} = 0,52471 \text{ моль}$$

По уравнению реакции количество прореагировавшего ТМК в моль равно количеству образующегося изобутена в молях количеству образующейся воды в молях.

В момент начала отсчета времени проведения опыта количество ТМК в молях будет следующим:

$$n_{\text{ТМК}}^0 = n_{\text{ТМК}}^{\text{исх}} - n_{\text{ТМК}}^0 \text{ прореаг}$$

Так как $n_{\text{ТМК}}^0 \text{ прореаг} = n_{iC_4H_8 \text{ обр}}^0$, то в числитель можно записывать $n_{iC_4H_8 \text{ обр}}^0$.

$$n_{\text{ТМК}}^0 = n_{\text{ТМК}}^{\text{исх}} - n_{iC_4H_8 \text{ обр}}^0 = 0,94887 \text{ моль} - 0,000838 \text{ моль} = 0,94803 \text{ моль}$$

Степень превращения ТМК:

$$X_{\text{ТМК}} = \frac{n_{\text{ТМК}}^{\text{исх}} - n_{\text{ТМК}}^0}{n_{\text{ТМК}}^{\text{исх}}} 100 = \frac{0,94887 \text{ моль} - 0,94803 \text{ моль}}{0,94887 \text{ моль}} 100\% = 0,09 \%$$

Поскольку $n_{\text{ТМК}}^{\text{исх}} - n_{\text{ТМК}}^0 = n_{iC_4H_8 \text{ обр}}^0$, то в

Концентрации всех реагентов и продуктов можно рассчитать по формуле.

$$C_i = \frac{n_i^{\text{исх}}}{V_{\text{см}}^{100}}$$

Для ТМК:

$$C_{\text{ТМК}}^0 = \frac{n_{\text{ТМК}}^0}{V_{\text{см}}} = \frac{0,94803 \text{ моль}}{0,1597 \text{ л}} = 5,93632 \text{ моль/л}$$

Для изобутилена:

$$C_{iC_4H_8}^0 = \frac{n_{iC_4H_8}^0}{V_{\text{см}}} = \frac{m_{iC_4H_8}^0}{MM_{iC_4H_8} * V_{\text{см}}} = \frac{0,240 \text{ г}}{56,11 \frac{\text{г}}{\text{моль}} * 0,1597 \text{ л}} = 0,02678 \text{ моль/л}$$

Первичным является расчет концентрации изобутена. По известным текущим концентрациям изобутилена можно рассчитать текущие концентрации ТМК.

$$C_{\text{ТМК}}^{\tau} = C_{\text{ТМК}}^0 - (C_{iC_4H_8}^{\tau} - C_{iC_4H_8}^0)$$

Реакция дегидратации ТМК обратима. С учетом обратной реакции скорость процесса дегидратации ТМК можно выразить следующим дифференциальным уравнением для псевдогомогенного катализа:

$$\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = k_+ C_{\text{кат}} C_{\text{ТМК}} - k_- C_{\text{кат}} C_{iC_4H_8}$$

Из литературных данных следует, что скорость реакции дегидратации ТМК пропорциональна концентрации катализатора и третичного спирта, а образования ТМК – концентрации катализатора и изобутена.

При невысокой степени превращения ТМК и выводе из реакционной массы изобутена влиянием обратной реакции можно пренебречь и скорость реакции дегидратации примет следующий вид.

$$\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = -k_+ C_{\text{кат}} C_{\text{ТМК}} \quad (4)$$

После интегрирования получим.

$$-\ln C_{\text{ТМК}} = k_+ C_{\text{кат}} \tau + \text{const} \quad (5)$$

$$\text{где, const} = -\ln C_{\text{ТМК}}^0$$

После подстановки значения *const* получим

$$\ln C_{\text{ТМК}}^0 - \ln C_{\text{ТМК}} = k_+ C_{\text{кат}} \tau \quad (6)$$

$$\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} = k, C_{\text{кат}} \tau \quad (7)$$

$$C_{\text{ТМК}} = C_{\text{ТМК}}^0 e^{-k, C_{\text{кат}} \tau} \quad (8)$$

Кинетические кривые изменения концентрации изобутилена в изобутане во времени при температуре 60, 70, 80, 90 и 100 °С в присутствии макропористого сульфокатионита (Amberlyst15) представлены на (рис. 2.1, 2.2).

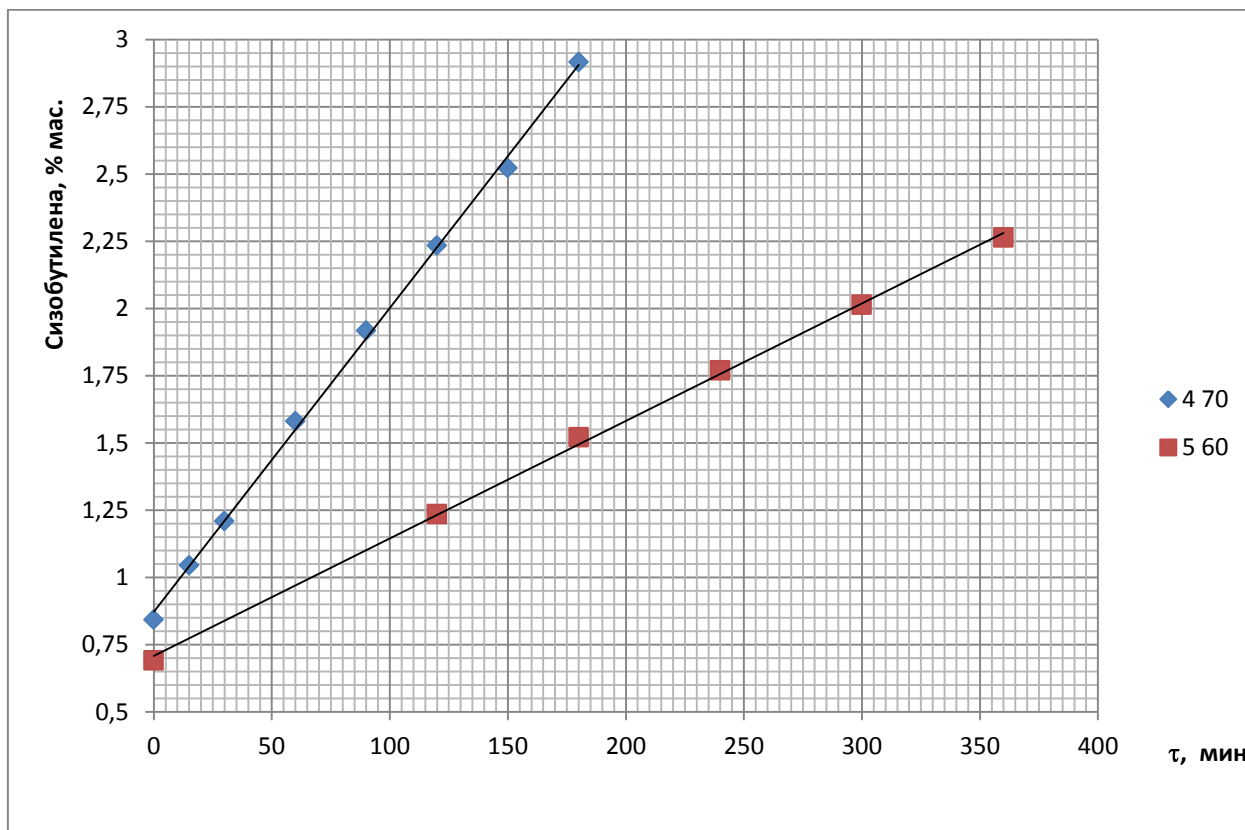


Рисунок 2.1 – Изменение концентрации изобутилена в изобутане в ходе реакции дегидратации при температурах 60 и 70 °С в присутствии сульфокатионита Amberlyst 15.

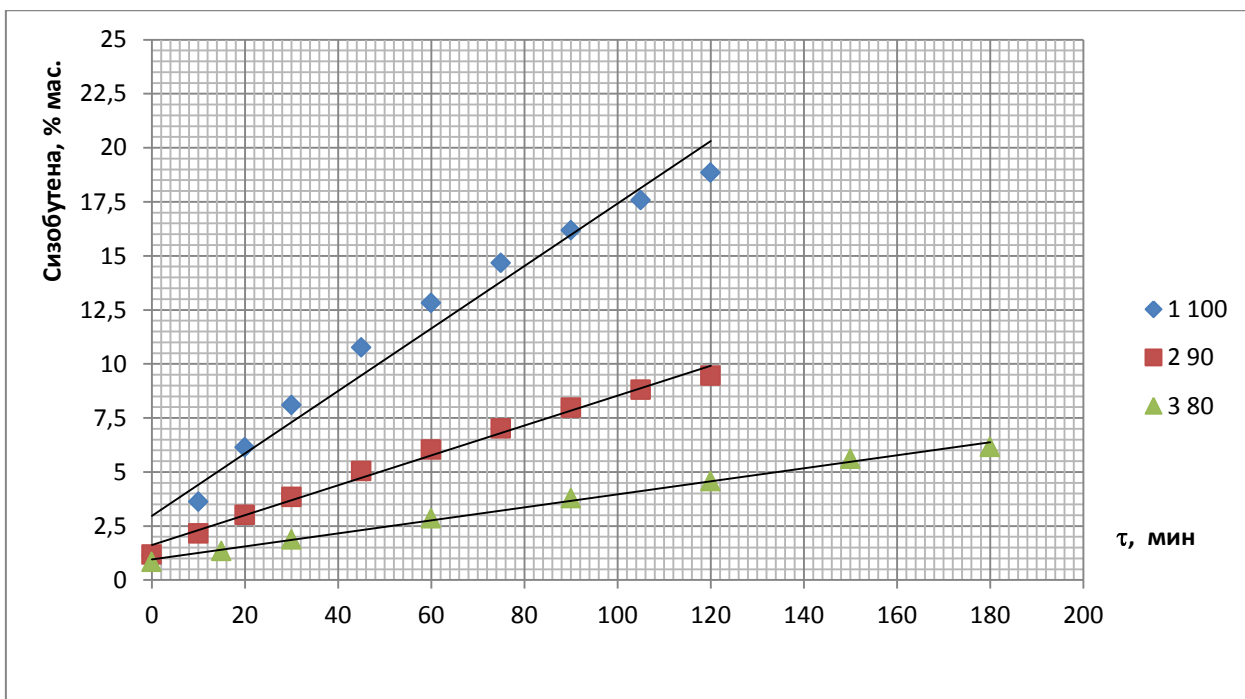


Рисунок 2.2 – Изменение концентрации изобутилена в изобутане в ходе реакции дегидратации при температурах 80, 90 и 100 °C в присутствии сульфокатионита Amberlyst 15.

Изменение степени превращения ТМК во времени приведены на (рис. 2.3). При температуре 60 °C скорость реакции на макропористом сульфокатионите значительно выше, степень превращения ТМК составляет 0,7 % , а при 100 °C достигает ≈ 9 %.

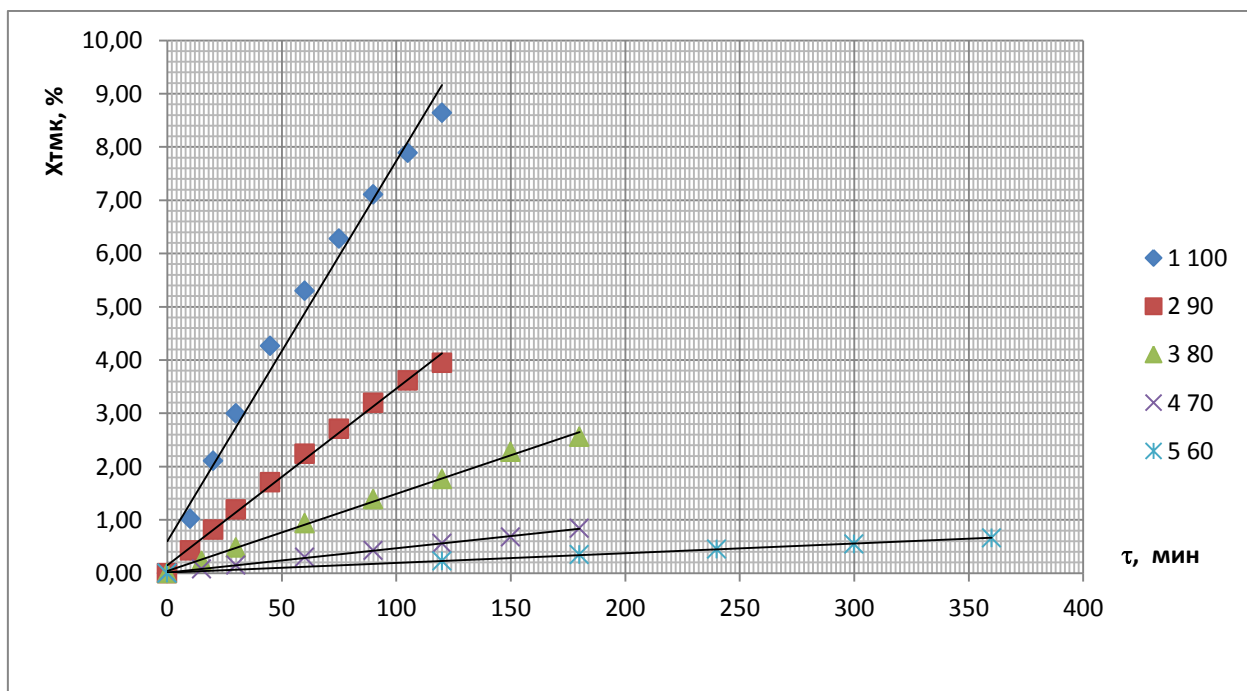


Рисунок 2.3 – Степень превращения триметилкарбинола в температурном интервале от 60 до 100 °C в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15.

Зависимости изменения концентрации ТМК во времени в координатах

$\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} - \tau$ приведены на (рис. 2.4).

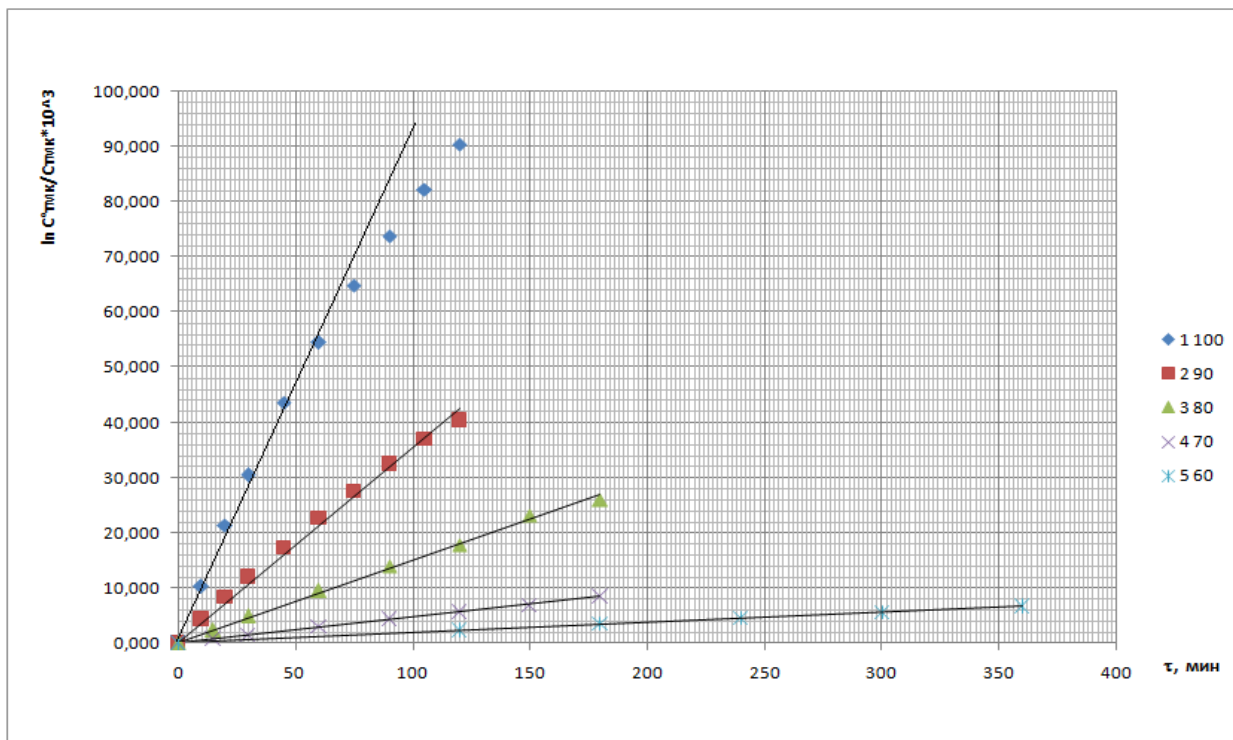


Рисунок 2.4 – Протекание реакции дегидратации при различных температурах в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15.

Видно, что при температуре 100 °С только первые 5 точек ложатся на прямую, далее идет замедление скорости реакции, что, возможно обусловлено большим количеством воды и возможностью протекания обратной реакции. Для всех проведенных опытов на прямолинейных участках зависимости $\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} - \tau$ рассчитали константу скорости нелинейным методом наименьших квадратов согласно уравнения (7). Результаты расчета приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты расчета скорости реакции дегидратации ТМК в интервале температур 60-100 °С в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15.

№ п/п	t, °С	1/T*10 ³	k*10 ³ , л*моль ⁻¹ *мин ⁻¹	ln k	Примечание
1	60	3,003	0,002087	-6,172	$k_0=2,28 \cdot 10^{13} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ $E_{\text{акт}}=102,59 \text{ кДж/моль}$
2	70	2,915	0,005227	-5,254	
3	80	2,833	0,011739	-4,032	
4	90	2,755	0,04286	-3,15	
5	100	2,681	0,1057	-2,247	

График зависимости константы скорости от температуры представлен на (рис. 2.5).

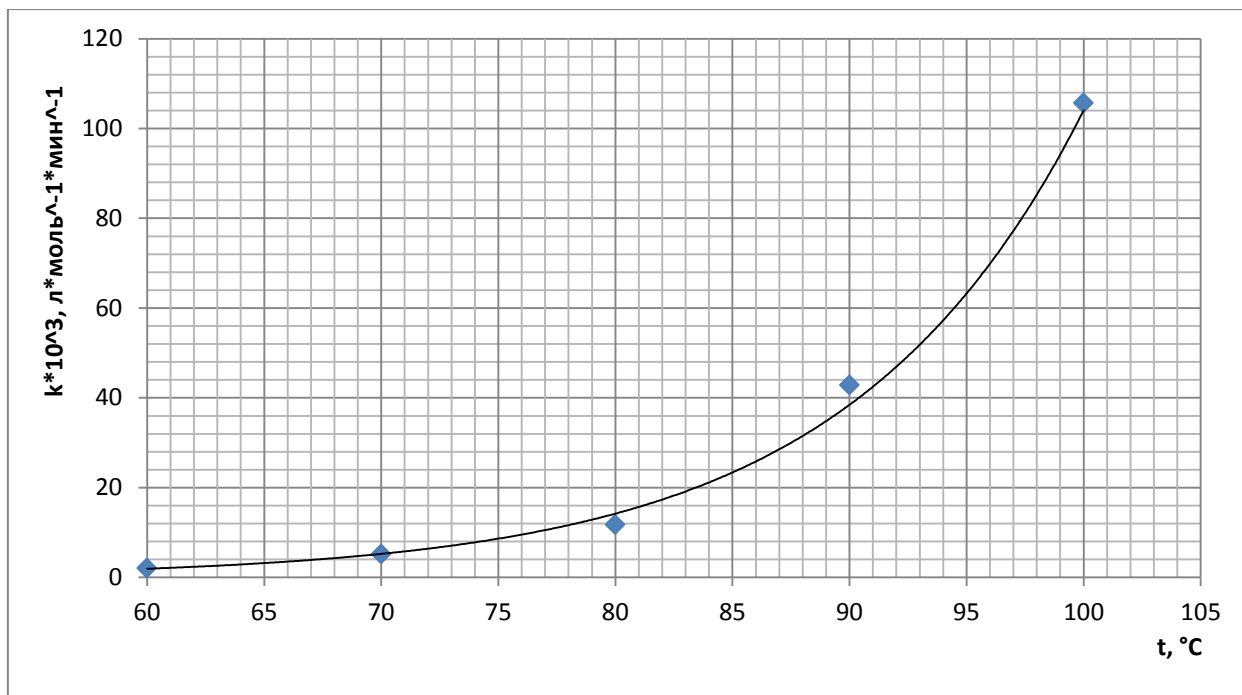


Рисунок 2.5 – Зависимость константы скорости от температуры реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15.

Зависимость константы скорости от температуры в Аррениусовских координатах представлены на (рис. 2.6) ($\ln k - 1/T$), на этом же рисунке для сравнения приведены данные полученные на формованном сульфокатионитном катализаторе КУ-2-23ФПП. Видно, что константа скорости на КУ-2-23ФПП имеет существенно меньшее значение.

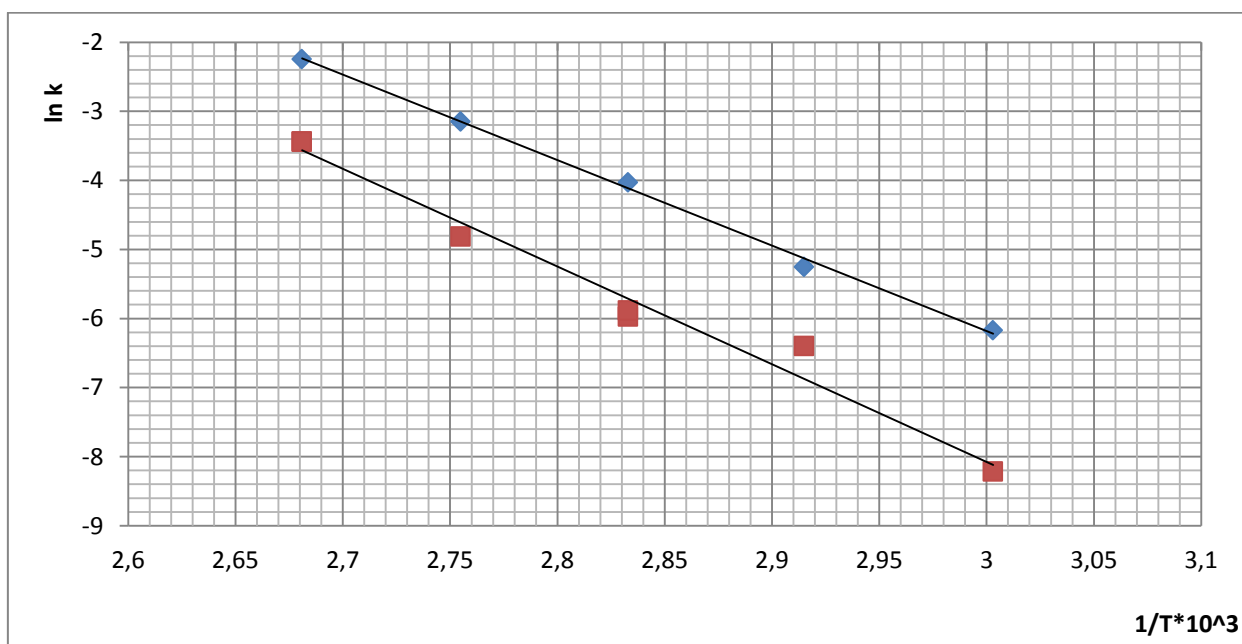


Рисунок 2.6 – Зависимость константы скорости реакции дегидратации триметилкарбинола от температуры в координатах($\ln k - 1/T$).

Видно, что рассчитанные значения хорошо ложатся на прямую. Обработку экспериментальных результатов провели нелинейным методом наименьших квадратов по уравнению Аррениуса $k = k_0 e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}$. Рассчитаны активационные параметры уравнения скорости реакции, которые представлены в таблице 2.3.

3.3 Влияние воды на скорость реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15

Опыты по изучению скорости реакции дегидратации ТМК в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15 в качестве катализатора проводили при температуре 80 °С. Температура в каждом опыте поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Во всех опытах использовали одну и ту же навеску высушенного до постоянного веса сульфокатионита. В качестве исходного реагента использовали водный раствор ТМК с содержанием основного вещества 88,15 % масс. Такой состав обусловлен азеотропной смесью ТМК и H_2O , которая получается при выделении третичного спирта из его низкоконцентрированного водного раствора на промышленном производстве и подается на стадию разложения.

В реакционную смесь вводили небольшое количество изобутана в котором определяли изменяющееся содержание изобутилена в ходе проведения эксперимента. По известной концентрации изобутилена в изобутане рассчитывали полный состав реакционной массы.

Условия проведения опытов по дегидратации ТМК при температуре 80 °С с использованием макропористого сульфакатионита (Amberlyst 15) представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Условия проведения опытов по дегидратации ТМК с различным содержанием воды в присутствии макропористого сульфакатионита (Amberlyst 15).

№ п/п	t, °C	Загрузка исходных компонентов, г		Содержание H ₂ O в ТМК, % мас	Катализатор, г	V _{р.м.} , л	Скат, моль/л
		iC ₄ H ₁₀	Водный раствор ТМК		Amberlyst 15		
1	80	32	75,74	0,29	0,2615	0,16012	0,007584
2	80	38	68,14	1,65	0,2615	0,16038	0,007506
3	80	25	71,58	4,21	0,2615	0,15105	0,008656
4	80	28	74,00	6,62	0,2615	0,16007	0,008168
5	80	25	79,66	11,84	0,2615	0,15845	0,008187
6	80	24	79,78	11,96	0,2615	0,15810	0,008175
7	80	25	80,87	23,53	0,2615	0,15828	0,008261
8	80	25	84,96	33,64	0,2615	0,16055	0,008144

В каждом из приведенных опытов первую пробу газовой фазы отбирали в момент достижения реакционной массой заданного значения температуры. Этот момент отбора пробы являлся началом отсчета времени проведения эксперимента.

В дальнейшем через определенные промежутки времени продолжали отбор газофазных проб для анализа в них содержания изобутилена газохроматографическим методом.

Результаты газохроматографических анализов представлены в таблице 3.2. По содержанию изобутилена в изобутане и загрузке исходных компонентов рассчитали концентрации в моль/л всех реагентов в реакционной массе и степень превращения ТМК. Результаты расчетов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты расчета концентрации всех реагентов в реакционной массе и степени превращения ТМК.

№ п/п	t, °C	τ, мин	Содержание iC ₄ H ₈ в iC ₄ H ₁₀ , % мас.	СтМК, моль/л	ln СтМК	ln C° _{ТМК} /СтМК*10 ³	Степень превращения X ₁ , %
1	80	0	1,261	5,8977	1,7746	0,0000	0,00
		10	3,449	5,8225	1,7617	12,8327	1,28
		20	5,340	5,7547	1,7500	24,5455	2,42
		30	6,896	5,6968	1,7399	34,6578	3,41
		40	8,409	5,6386	1,7296	44,9266	4,39
		50	9,689	5,5879	1,7206	53,9589	5,25
		60	11,006	5,5341	1,7109	63,6335	6,17
		75	12,331	5,4786	1,7008	73,7129	7,11
		90	13,570	5,4249	1,6910	83,5630	8,02

Продолжение таблицы 3.2

		105	14,693	5,3749	1,6817	92,8225	8,86
		120	16,072	5,3118	1,6699	104,6317	9,93
		150	17,396	5,2492	1,6581	116,4868	11,00
		180	18,557	5,1926	1,6472	127,3279	11,96
2	80	0	1,017	5,1861	1,6460	0,0000	0,00
		10	2,361	5,1325	1,6356	10,3891	1,03
		20	3,472	5,0871	1,6267	19,2740	1,91
		30	4,530	5,0429	1,6180	28,0007	2,76
		40	5,493	5,0018	1,6098	36,1841	3,55
		50	6,426	4,9611	1,6016	44,3545	4,34
		60	7,229	4,9255	1,5944	51,5562	5,02
		75	8,163	4,8832	1,5858	60,1812	5,84
		90	8,957	4,8466	1,5783	67,7045	6,55
		105	9,438	4,8242	1,5736	72,3371	6,98
		120	10,197	4,7882	1,5662	79,8274	7,67
		150	11,462	4,7269	1,5533	92,7124	8,85
		180	12,589	4,6708	1,5413	104,6516	9,94
3	80	0	0,683	6,10303	1,80879	0,00000	0,09
		10	1,431	6,08060	1,80510	3,68199	0,46
		20	2,226	6,05639	1,80111	7,67146	0,86
		30	2,992	6,03269	1,79719	11,59236	1,25
		40	3,765	6,00838	1,79316	15,63021	1,64
		50	4,450	5,98652	1,78951	19,27509	2,00
		60	5,150	5,96385	1,78572	23,06912	2,37
		75	5,961	5,93716	1,78123	27,55446	2,81
		90	6,767	5,91018	1,77668	32,10908	3,25
		105	7,533	5,88410	1,77225	36,53157	3,68
		120	8,239	5,85967	1,76809	40,69208	4,08
		150	9,487	5,81557	1,76054	48,24657	4,80
		180	10,531	5,77773	1,75401	54,77450	5,42
4	80	0	0,657	5,79776	1,75747	0,00000	0,09
		10	1,175	5,78140	1,75465	2,82577	0,37
		20	1,761	5,76267	1,75140	6,07073	0,69
		30	2,325	5,74444	1,74823	9,23921	0,94
		40	2,841	5,72757	1,74529	12,18028	1,01
		50	3,340	5,71109	1,74241	15,06174	1,58
		60	3,859	5,69376	1,73937	18,10080	1,88
		75	4,544	5,67061	1,73530	22,17494	2,28
		90	5,156	5,64963	1,73159	25,88158	2,64
		105	5,763	5,62857	1,72786	29,61622	3,01
		120	6,382	5,60680	1,72398	33,49149	3,38
		150	7,435	5,56910	1,71723	40,23818	4,03
		180	8,179	5,54195	1,71235	45,12521	4,50

Продолжение таблицы 3.2

5	80	0	0,848	5,9316	1,7803	0,00000	0,00
		15	1,343	5,9173	1,7779	2,41373	0,24
		30	1,940	5,9006	1,7751	5,23995	0,52
		45	2,420	5,8867	1,7727	7,59842	0,76
		60	2,900	5,8727	1,7703	9,97950	0,99
		75	3,372	5,8588	1,7679	12,34919	1,23
		120	4,722	5,8182	1,7610	19,30306	1,91
		180	6,075	5,7764	1,7538	26,51334	2,62
		240	7,682	5,7251	1,7449	35,43397	3,48
		300	8,265	5,7061	1,7415	38,75821	3,80
		360	9,449	5,6667	1,7346	45,68705	4,47
6	80	0	0,838	6,00259	1,79219	0,00000	0,00
		15	1,346	5,98866	1,78987	2,32336	0,23
		30	1,884	5,97374	1,78737	4,81785	0,48
		60	2,861	5,94624	1,78276	9,43196	0,94
		90	3,795	5,91942	1,77824	13,95257	1,39
		120	4,581	5,89644	1,77435	17,84226	1,77
		150	5,616	5,86560	1,76910	23,08626	2,28
		180	6,16	5,84912	1,76629	25,89982	2,56
7	80	0	0,573	5,26884	1,66181	0,00000	0,04
		10	0,602	5,26802	1,66165	0,15564	0,06
		20	0,621	5,26748	1,66155	0,25815	0,07
		30	0,671	5,26606	1,66128	0,52777	0,1
		40	0,721	5,26464	1,66101	0,79746	0,12
		50	0,746	5,26393	1,66088	0,93233	0,14
		60	0,772	5,26319	1,66074	1,07292	0,15
		75	0,799	5,26242	1,66059	1,21923	0,17
		90	0,881	5,26009	1,66015	1,66209	0,21
		105	0,933	5,2586	1,65986	1,94539	0,24
		120	0,978	5,25732	1,65962	2,18883	0,26
		150	1,082	5,25434	1,65905	2,75582	0,32
		180	1,186	5,25136	1,65849	3,32313	0,38
8	80	0	0,422	4,82108	1,57300	0	0,00
		10	0,445	4,82044	1,57287	0,13276	0,01
		20	0,49	4,81919	1,57261	0,39211	0,04
		30	0,531	4,81805	1,57237	0,62869	0,06
		60	0,653	4,81464	1,57166	1,33669	0,13
		90	0,758	4,81170	1,57105	1,94752	0,19
		120	0,874	4,80844	1,57037	2,62526	0,26
		150	1,001	4,80487	1,56963	3,36798	0,34
		180	1,34	4,79528	1,56763	5,36587	0,54
		240	1,375	4,79429	1,56743	5,57234	0,56
		300	1,568	4,78880	1,56628	6,71811	0,67

Продолжение таблицы 3.2

		360	1,813	4,78180	1,56482	8,18092	0,81
--	--	-----	-------	---------	---------	---------	------

Кинетические кривые изменения концентрации изобутилена в изобутане во времени при температуре 80 °С в присутствии макропористого сульфокатионита (Amberlyst15) представлены на (рис. 3.1).

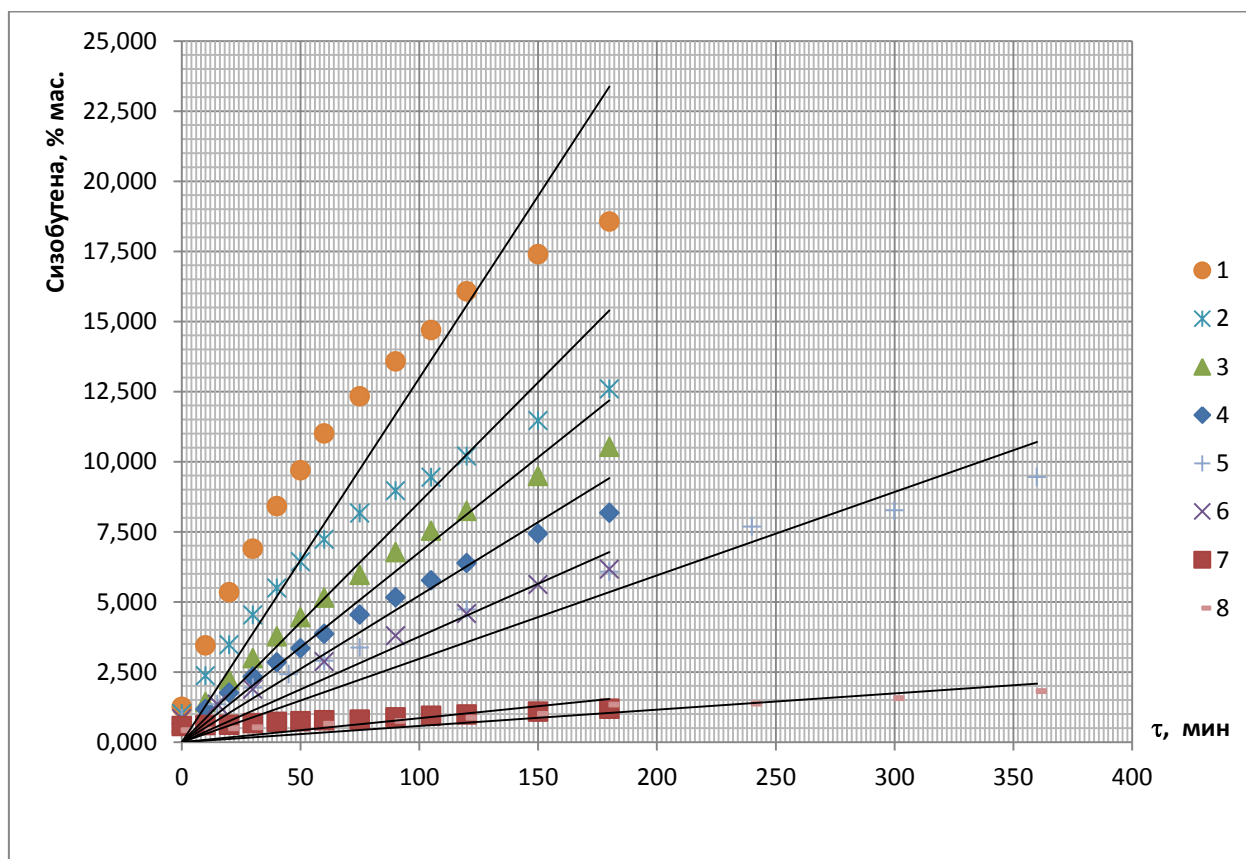


Рисунок 3.1 – Изменение концентрации изобутилена в изобутане в ходе реакции дегидратации при температуре 80 °С в присутствии сульфокатионита Amberlyst 15.

Зная загружаемую навеску изобутана G_1 (г), вычисляется выделившееся количество в граммах изобутилена $\Delta G_{iC_4H_8}$ и количество разложившегося ТМК $\Delta G_{ТМК}$:

$$\Delta G_{iC_4H_8} = \frac{G_1 C_{iC_4H_8}}{100 - C_{iC_4H_8}} \quad (1)$$

$$\Delta G_{ТМК} = \frac{MM_{ТМК} \Delta G_{iC_4H_8}}{MM_{iC_4H_8}} \quad (2)$$

где, $MM_{ТМК}$ и $MM_{iC_4H_8}$ - молекулярная масса ТМК и изобутилена, $C_{iC_4H_8}$ - концентрация изобутилена.

Степень превращения ТМК (X) рассчитываем во следующей формуле:

$$X = \frac{MM_{ТМК} \Delta G_{iC_4H_8} \times 100}{MM_{iC_4H_8} G_{ТМК}^{исх}} \quad (3)$$

Изменение степени превращения ТМК во времени приведены на (рис. 3.2). Степень превращения ТМК составляет от 0,81 %, до 11,96 %.

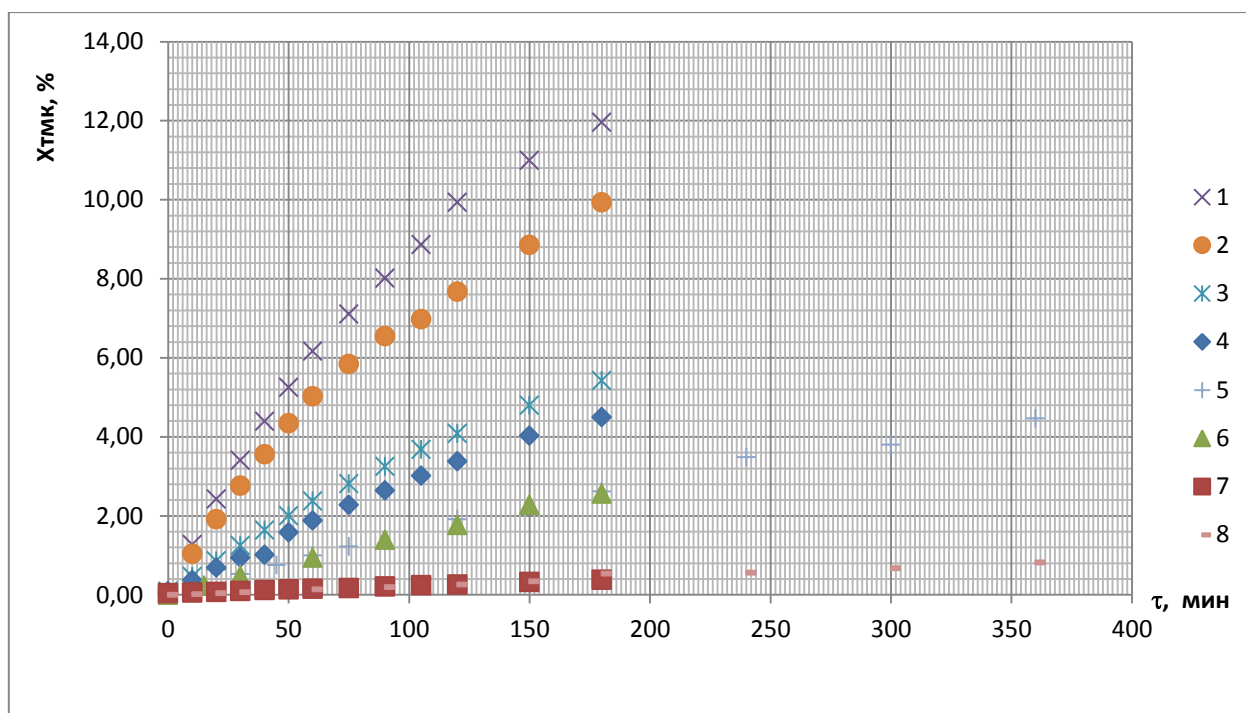


Рисунок 2.3 – Степень превращения триметилкарбинола при температуре 80 °С в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15.

На основе обширной обработки научных работ для описания скорости реакции дегидратации ТМК было предложено дифференциальное уравнение псевдогомогенного катализа. Уравнение скорости реакции дегидратации ТМК имеет вид:

$$\frac{dC_{\text{ТМК}}}{d\tau} = -k, C_{\text{кат}} C_{\text{ТМК}} \quad (4)$$

После интегрирования получим.

$$-\ln C_{\text{ТМК}} = k, C_{\text{кат}}\tau + const(5)$$

$$\text{где, } const = -\ln C_{\text{ТМК}}^0$$

После подстановки значения *const* получим

$$\ln C_{\text{ТМК}}^0 - \ln C_{\text{ТМК}} = k, C_{\text{кат}}\tau \quad (6)$$

$$\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} = k, C_{\text{кат}}\tau \quad (7)$$

$$C_{\text{ТМК}} = C_{\text{ТМК}}^0 e^{-k, C_{\text{кат}}\tau} \quad (8)$$

В случае отсутствия ингибирующего влияния воды и обратной реакции мы должны получить прямолинейные зависимости концентрации ТМК во

времени в координатах $\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} - \tau$, уравнение (7). Типичные зависимости изменения концентрации ТМК во времени в координатах $\ln \frac{C_{\text{ТМК}}^0}{C_{\text{ТМК}}} - \tau$ приведены на (рис. 3.3).

Текущая концентрация ТМК в реакционной массе в моль/л вычисляется по формуле:

$$C_{\text{ТМК}} = (G_{\text{ТМК}}^{\text{исх}} - \Delta G_{\text{ТМК}}) / MM_{\text{ТМК}} V_0 \quad (9)$$

где, $G_{\text{ТМК}}^{\text{исх}}$ – загружаемая навеска ТМК в г. Объем реакционной массы V_0 находится по формуле:

$$V_0 = \frac{m}{i=1} G_i / \rho_{\text{см}} \quad (10)$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{см}}} = \frac{m}{i=1} \frac{G_i}{\rho_i m G_i} \quad (11)$$

где, $\rho_{\text{см}}$ – плотность смеси при температуре t °С, G_i – масса загружаемого i -го компонента.

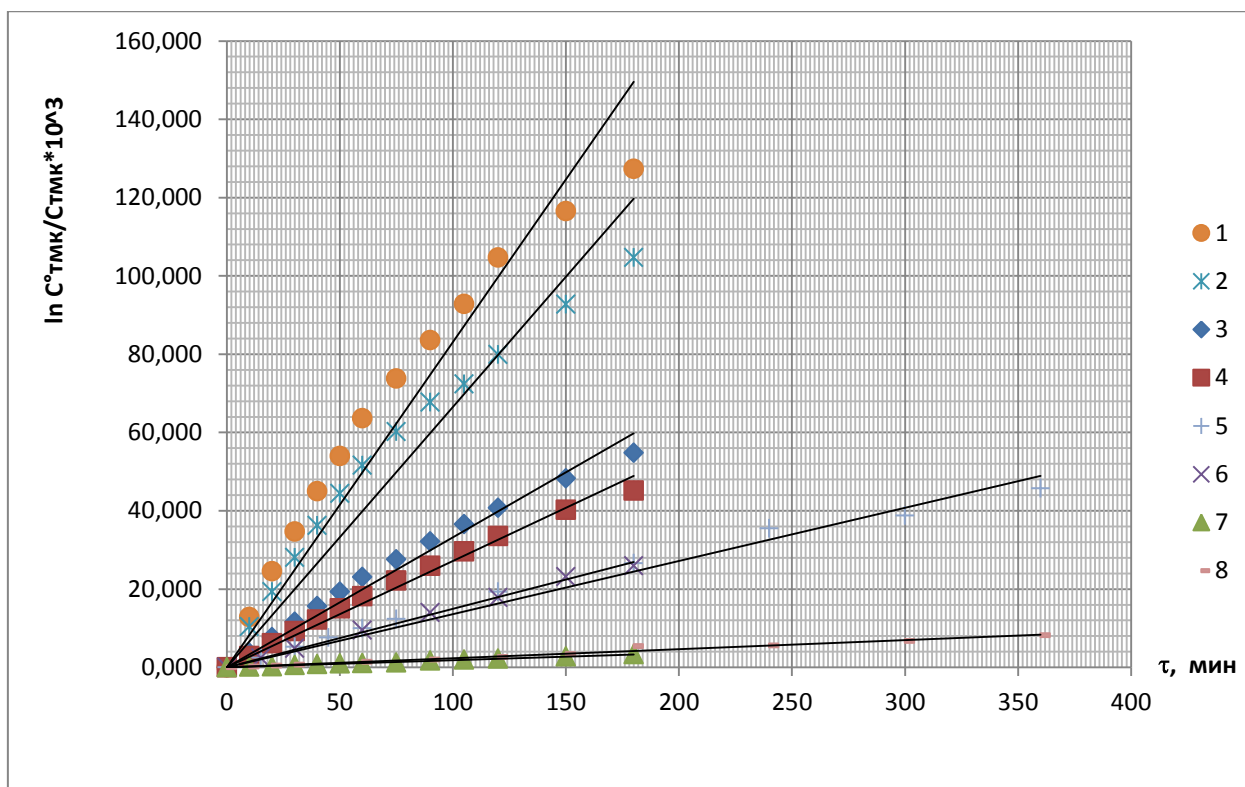


Рисунок 3.3 – Протекание реакции дегидратации при температуре 80 °С в присутствии макропористого сульфокатионита Amberlyst 15.

После обработки экспериментальных данных по приведенной ранее методике рассчитали константы скорости влияние концентрации воды в растворе ТМК представлены на рисунке 3.4 и таблице 3.3.

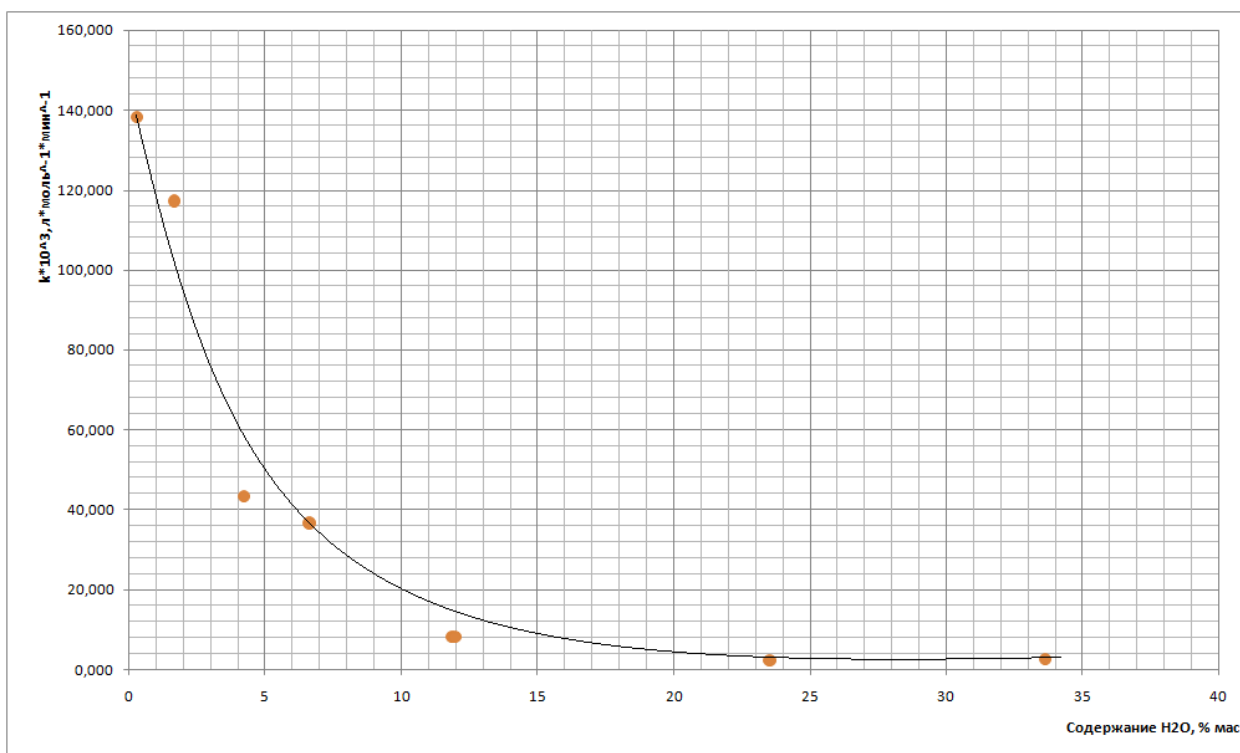


Рисунок 3.4 – Влияние начальной концентрации воды в реакционной смеси на константу скорости реакции дегидратации ТМК при 80 °С в присутствии катализатора Amberlyst 15.

Таблица 3.3 – Результаты расчета скорости реакции дегидратации ТМК при температуре 80 °С в присутствии катализатора Amberlyst 15.

№ п/п	t, °С	Содержание H ₂ O в ТМК, % мас	Концентрация H ₂ O в реакц.массе, моль/л	k*10 ³ , л*моль ⁻¹ *мин ⁻¹
1	80	0,29	0,070	138,200
2	80	1,65	0,359	117,200
3	80	4,21	1,108	43,270
4	80	6,62	1,700	36,550
5	80	11,84	3,281	8,187
6	80	11,96	3,356	8,086
7	80	23,53	6,679	2,249
8	80	33,64	10,063	2,560

Из рисунка и таблицы видно, что вода оказывает значительное влияние на значение константы скорости тем самым на скорость дегидратации ТМК. Если при содержании 0,29 % мас. воды константа скорости равна 0,1382 л*моль⁻¹*мин⁻¹, то при 23,53 % мас. воды уменьшается до 0,002249 л*моль⁻¹*мин⁻¹ (примерно в 60 раз). При дальнейшем увеличении концентрации воды константа скорости не изменяется.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Описание технологической схемы

Изобутан-изобутиленовая фракция из цеха БК-3 поступает в сборник Е-1.

Уровень в сборнике Е-1 поддерживается регулятором поз. 805, клапан которого установлен на подаче сырья в сборник Е-1.

Сырье из емкости Е-1 насосом Н-2 подается в нижнюю часть гидрататора Р-5/2. Расход сырья автоматически поддерживается регулятором поз.807/2, клапан которого установлен на линии нагнетания насоса Н-2.

Под «глухой» тарелкой выделяется углеводородная фракция, содержащая ТМК и небольшое количество воды. Из реактора углеводородный слой по уровню раздела фаз через регулятор расхода поз.8203 выводится в колонну Кт-95 на разделение с получением верхом колонны изобутан-изобутиленовой фракции и кубом концентрированного раствора ТМК.

Колонна Кт-95 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство кипятильника Т-97. Температура в кубе колонны поддерживается регулятором поз. 8154, клапан которого установлен на линии подачи пара в кипятильник Т-97.

Пары углеводородов, отогнанные верхом колонны Кт-95, конденсируются в межтрубном пространстве дефлегматора Т-96 за счет циркуляции в трубном пространстве оборотной воды. 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, смешиваясь с возвратной изобутиленовой фракцией из И-9, направляется в гидрататор Р-5/2 насосом Н-99 через распределительное устройство, установленное над «глухой» тарелкой.

Пройдя верхние слои катализатора, углеводородная фракция С4 выделяется из реакционной смеси и собирается в верхней части гидрататора Р-5/2, откуда насосом Н-5а подается в нижнюю часть гидрататора Р-5/1.

Пройдя снизу вверх все пять слоев катализатора, где происходит дореагирование изобутилена в ТМК и экстракция последнего (ТМК) водным потоком, поступающим сплошной фазой сверху вниз.

Вода на стадии гидратации подается в верхнюю часть гидрататора Р-5/1 через распределительное устройство из теплообменника Т-63.

Из нижней части гидрататора Р-5/1 водный раствор ТМК, самотеком подается в верхнюю часть гидрататора Р-5/2 через распределительное устройство. Из нижней части гидрататора Р-5/2 водный раствор ТМК направляется на ректификацию в колонну КТ-15.

Отработанная углеводородная фракция из верхней части гидрататора Р-5/1 поступает в отстойник Е-13, предварительно пройдя теплообменник Т-12.

Давление в отстойнике Е-13 поддерживается регулятором поз. 8131, клапан которого установлен на линии стравливания газовой фазы в куб ректификационной колонны КТ-115.

Уровень углеводородов в отстойнике Е-13 поддерживается регулятором поз. 815, клапан которого установлен на линии подачи углеводородов из отстойника Е-13 на питание колонны КТ-115 на одну из тарелок – 30, 38, 48.

Колонна КТ-115 предназначена для ректификации углеводородной фракции от ТМК и димеров.

Колонна КТ-115 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-116.

Пары углеводородов, отогнанные верхом колонны КТ-115 конденсируются в межтрубном пространстве конденсатора Т-119, за счет циркуляции в трубном пространстве оборотной воды. Сконденсированные углеводороды из конденсатора Т-119 поступают в сборник Е-118, откуда насосом Н-117 в постоянном количестве подаются в качестве флегмы в колонну КТ-115, а избыток отводится в цех Д-1. Кубовый продукт колонны КТ-115 поступает в емкость Е-19.

Из нижней части гидрататора Р-5/2 водный раствор триметилкарбинола направляется на ректификацию в колонну Кт-15, предназначенной для получения азеотропа ТМК – вода. Температура в кубе гидрататора Р-5/2 поддерживается в пределах 80-95°С регулятором поз. 809, клапан которого установлен на байпасной линии теплообменника Т-63 от насоса Н-17 в холодильник Т-64.

Колонна Кт-15 обогревается паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-16. Температура в кубе колонны Кт-15 поддерживается регулятором поз. 822 с коррекцией по расходу пара, клапан которого установлен на подаче пара в испаритель Т-16.

С верха колонны Кт-15 пары азеотропа ТМК–вода и углеводороды С4 поступают в конденсатор Т-18, в трубное пространство которого подается обратная вода. Конденсат из Т-18 самотеком поступает в сборник Е-19. Азеотроп ТМК из сборника Е-19 насосом Н-20 в постоянном количестве подается в качестве флегмы в Кт-15. Постоянство подачи выдерживается регулятором поз. 826, клапан которого установлен на линии подачи флегмы в колонну. Избыток по уровню в сборнике Е-19 подается в колонну Кт-21 для отгонки растворенных углеводородов.

Из куба колонны Кт-15 фузельная вода насосом Н-17 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.

Колонна Кт-21 предназначена для отгонки растворенных углеводородов из азеотропа ТМК.

Колонна Кт-21 обогревается паром через выносной испаритель Т-22. Температура в кубе колонны Кт-21 поддерживается регулятором поз. 828, клапан которого установлен на линии подачи пара в испаритель Т-22.

Пары азеотропа ТМК и углеводородной фракции отогнанные верхом колонны Кт-21 конденсируются в межтрубном пространстве конденсатора Т-23 за счет циркуляции в трубном пространстве обратной воды. Конденсат из Т-23 самотеком поступает в отстойник 0-34. Азеотроп ТМК из отстойника

0-34 насосом Н-41 в постоянном количестве подается в качестве флегмы в колонну КТ-21. Газообразная фаза направляется на компрессор.

Концентрированный водный раствор триметилкарбинола из емкости Е-126 насосом Н-25 подается на дегидратацию в трубчатый реактор Р-28, где на катализаторе КУ-2-23ФПП, расположенном в трубном пространстве, происходит дегидратация триметилкарбинола в изобутилен при температуре 80-100 °С и давлении не более 0,6 кгс/см². Реакция дегидратации протекает с поглощением тепла. В межтрубное пространство Р-28 подается пар с температурой 130 °С.

Пары изобутилена, ТМК и воды из Р-28 поступают в дегидрататор Р-28/1 над слоем катализатора, с верха Р-28/1 поступают в конденсатор Т-30, охлаждаемый оборотной водой. Жидкая фаза из трубчатого реактора Р-28 подается в нижнюю ректификационную часть дегидрататора Р-28/1 на 14 тарелку.

Дегидрататор Р-28, аппарат колонного типа, состоит из нижней ректификационной части и верхней – реакционной, в которую загружается катализатор. Нижняя отпарная часть дегидрататора имеет 14 колпачковых тарелок, предназначенных для полного исчерпывания ТМК из фузельной воды. Обогрев дегидрататора Р-28/1 осуществляется подачей пара в испаритель Т-29/1.

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 трубчатый реактор Р-28.

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

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

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

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

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

Скомпримированный изобутилен-сырец от компрессора М-148 поступает в конденсатор Т-45, охлаждаемый оборотной водой.

Сконденсировавшийся в конденсаторе Т-45 изобутилен-сырец самотеком поступает в отстойник О-46. Отстоявшаяся вода собирается в отстойной зоне отстойника О-46.

Изобутилен-ректификат из О-46 подается в колонну КТ-48 на одну из тарелок № 16, 24, 30. В колонне КТ-48 происходит ректификация изобутилена-сырца от его димеров и ТМК. Обогрев колонны КТ-48 производится фузельной водой от насоса Н-17, подаваемой в межтрубное пространство испарителя Т-49/2 и паровым конденсатом из Т-116, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-49/1.

Пары изобутилена-ректификата с верха колонны КТ-48 поступают в конденса-тор Т-50, охлаждаемый оборотной водой. Дистиллят самотеком поступает в отстойник О-51. Водный слой из отстойника О-51 самотеком поступает в колонну КТ-38. Часть дистиллята из отстойника О-51 насосом Н-52 подается в качестве флегмы в колонну КТ-48, а избыток его подается в отстойник О-57 для более полного расслоения и отстоя его от воды.

Кубовый продукт колонны КТ-48 насосом отводится в БК-3 или самотеком в колонну КТ-38 узла дегидратации, либо в емкость Е-1 узла гидратации.

Водный слой из отстойника О-57 поступает в отмывную колонну КТ-38, а изо-бутилен-ректификат через боковой штуцер переливается в емкость Е-58, откуда насо-сом Н-59 подается в колонну азеотропной осушки КТ-53.

Колонна КТ-53 предназначена для азеотропной осушки изобутилена. Обогрев колонны КТ-53 производится паром, подаваемым в межтрубное пространство испарителя Т-54. Пары азеотропа «изобутилен-вода» с верха колонны КТ-53 посту-пают в конденсатор Т-55, охлаждаемый оборотной

водой. Дистиллят из конденсатора Т-55 самотеком поступает в отстойник О-57 для отстоя изобутилена-ректификата от воды.

Осушенный изобутилен-ректификат из куба колонны КТ-53 насосом Н-60 от-водится в БК-5

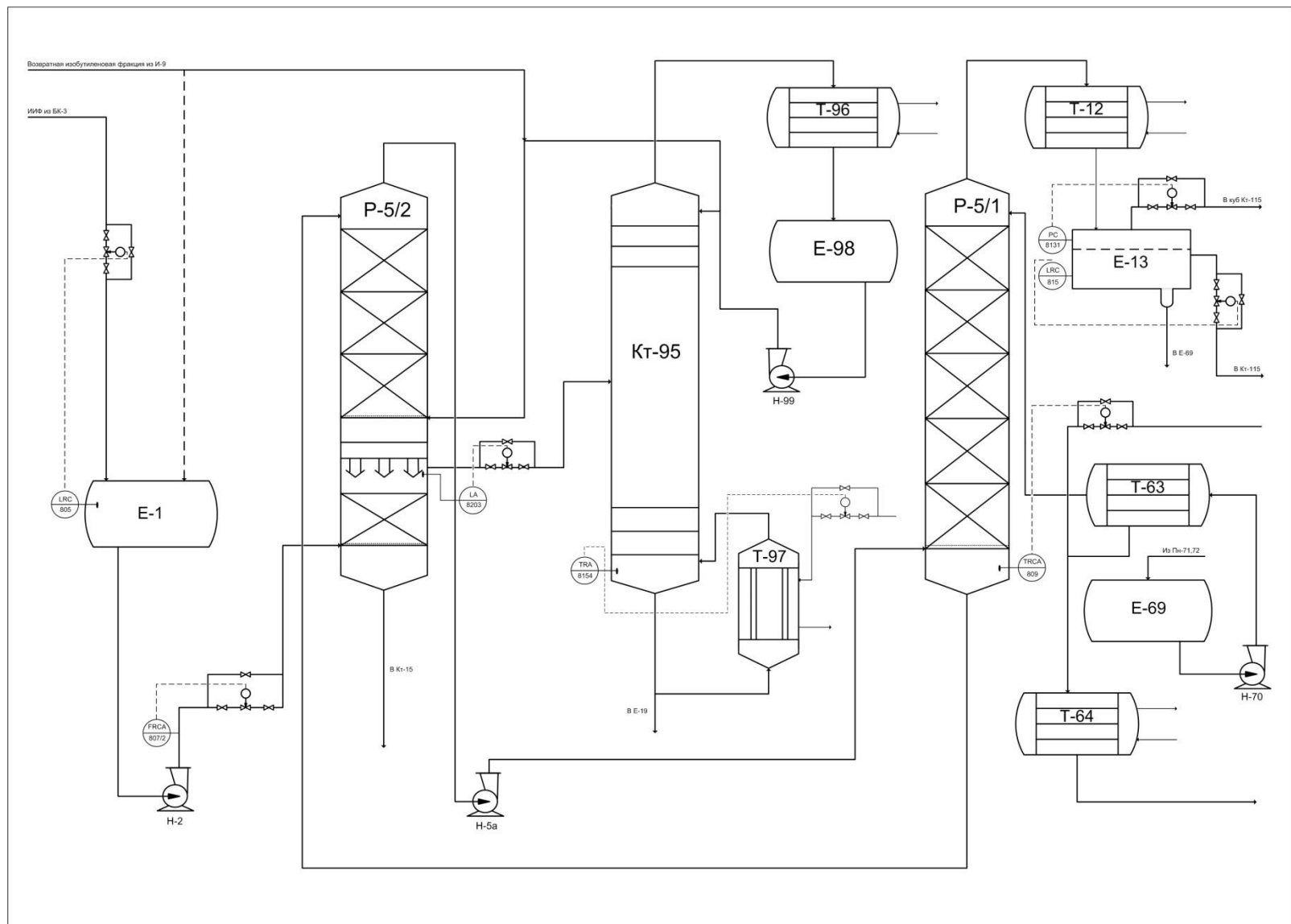


Рисунок 1.1 – Технологическая схема реакторного блока последовательной гидратации изобутилена.

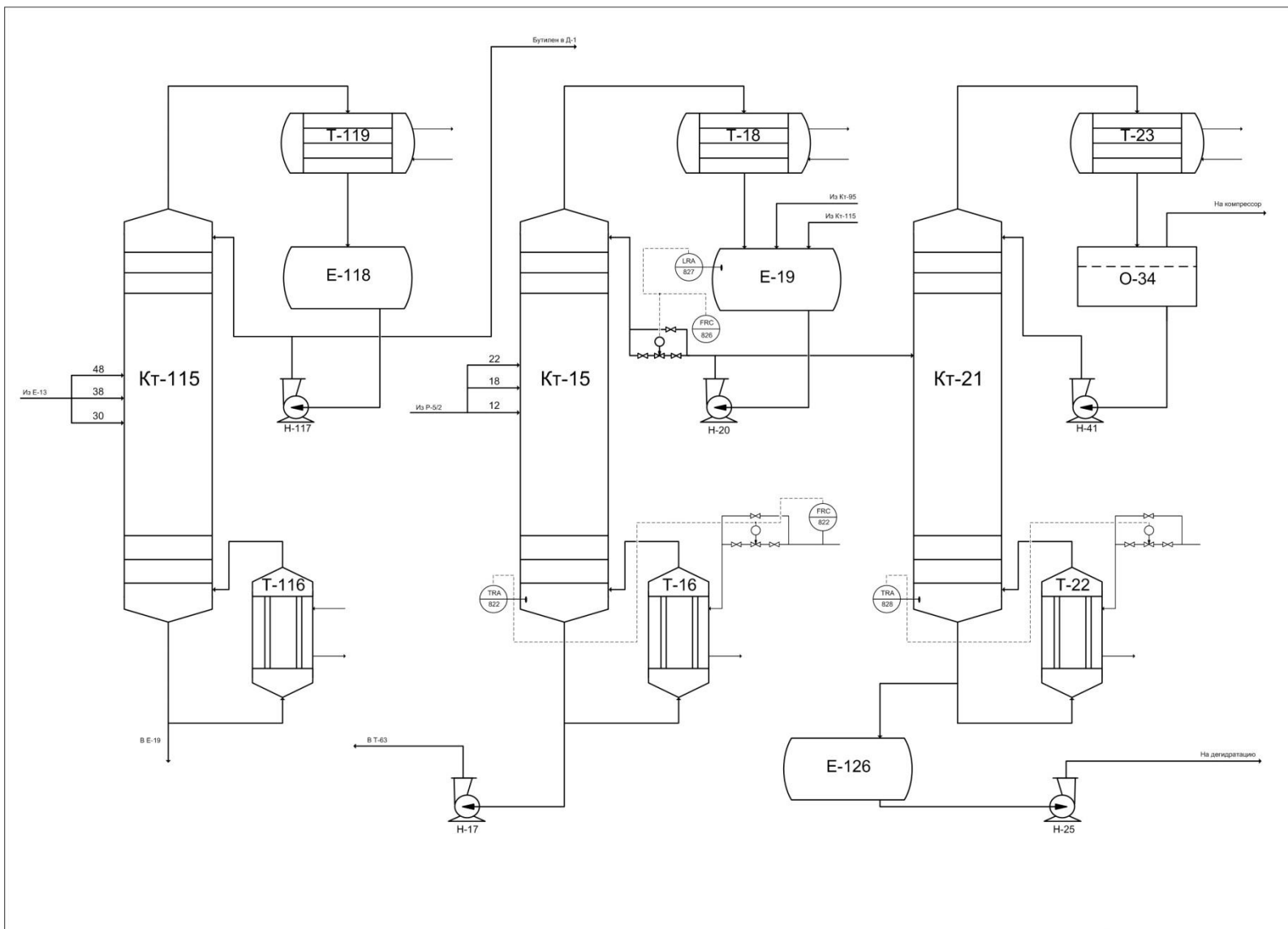


Рисунок 1.2 – Технологическая схема блока разделения

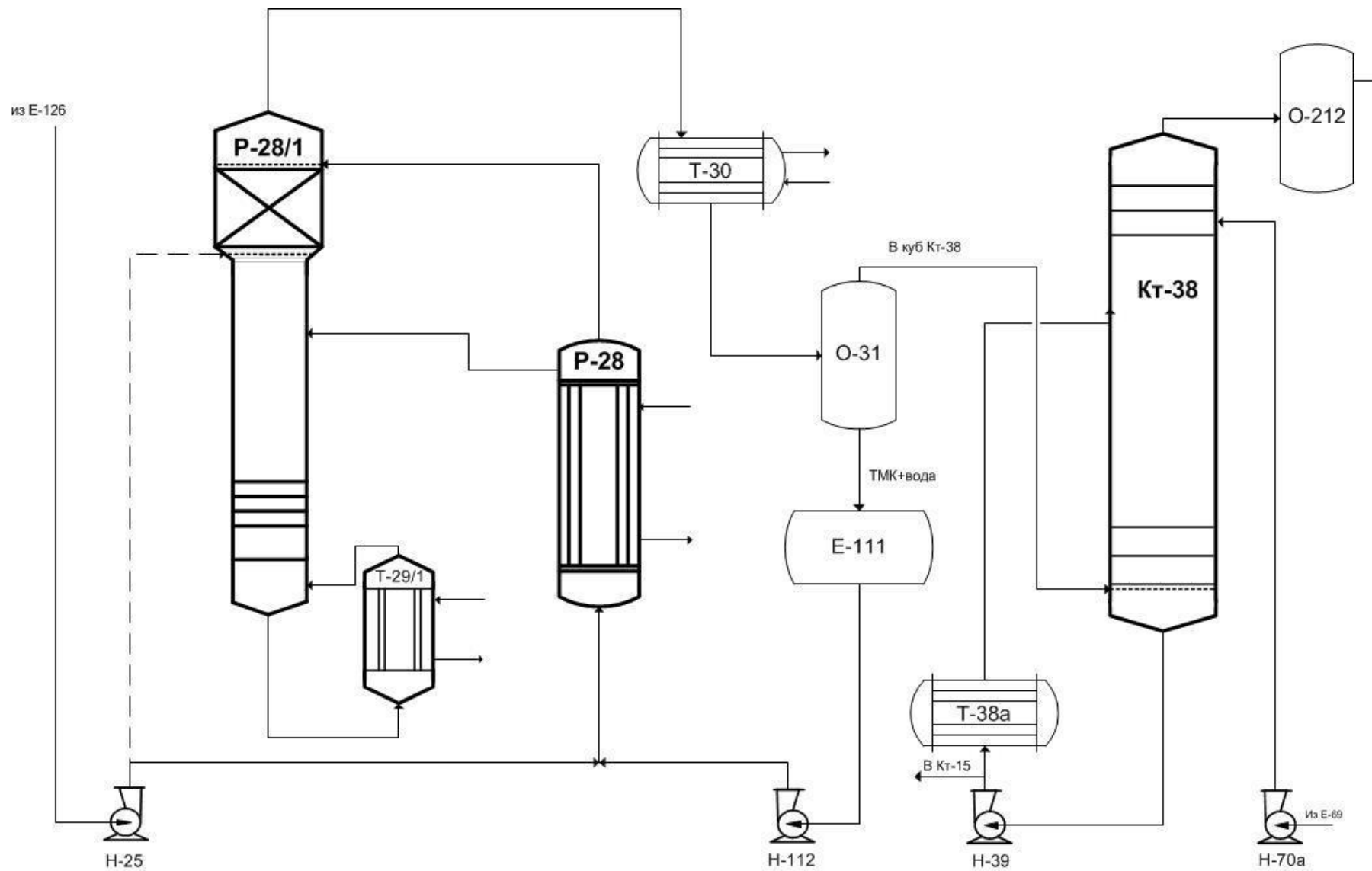


Рисунок 1.3 – Технологическая схема жидкофазной дегидратации ТМК.

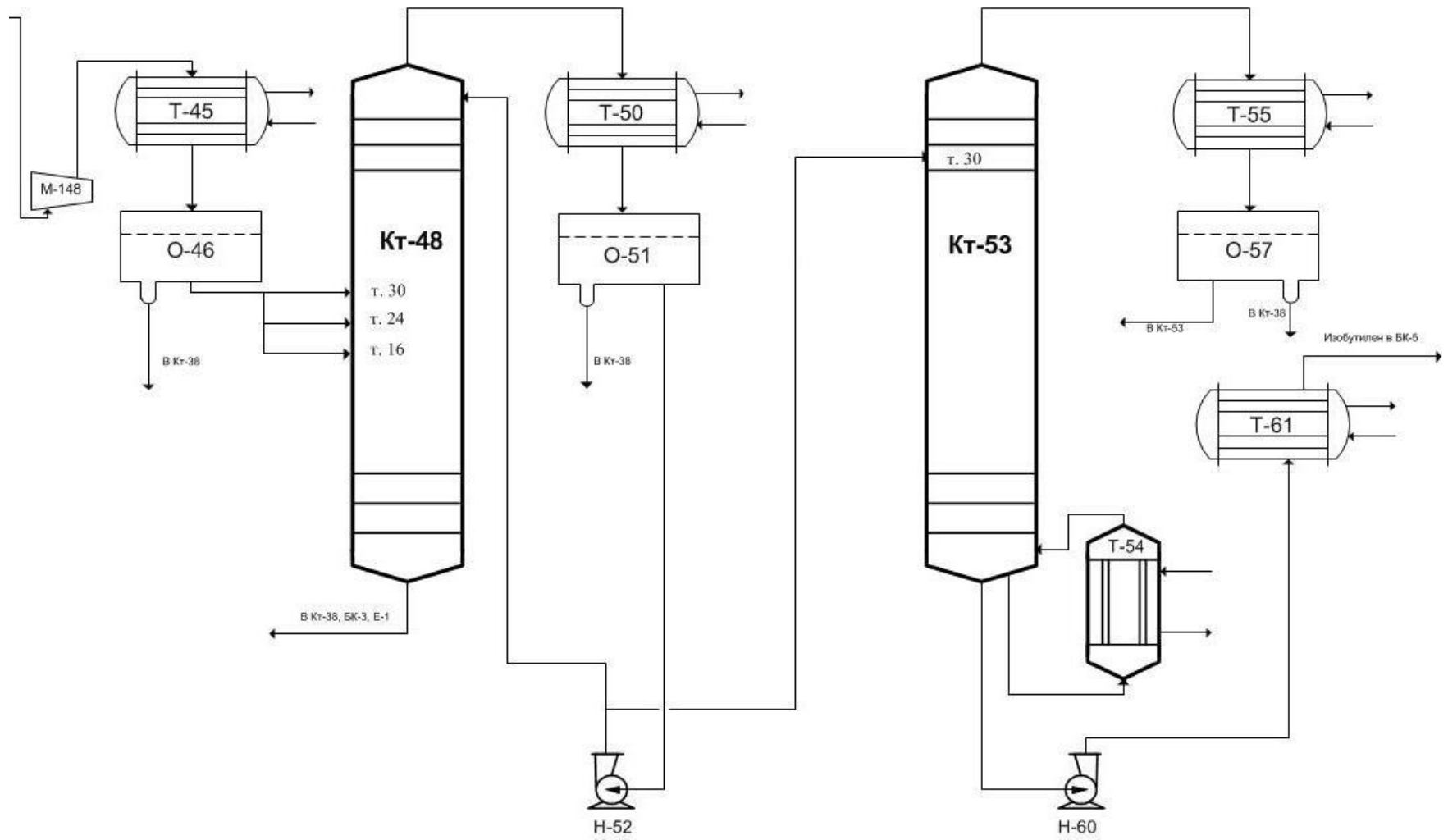


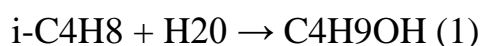
Рисунок 1.4 – Технологическая схема блока выделения чистого изобутилена.

4.2 Материальный баланс

4.2.1 Исходные данные

Производительность исходной изобутан-изобутиленовой фракции (ИИФ) составляет 22000 кг/час с содержанием изобутилена 40 %, масс, в реактора подается 160000 кг/час воды. В углеводородной фракции C₄ верха колонны КТ-95 содержится 31 %, масс изобутилена. Содержание изобутилена на выходе из Р-5/2 составляет 10 %, масс. Известно, что в водном потоке, выходящем из реакторного блока, содержится изобутан в количестве 0,06 %, масс и изобутилен в количестве 0,04 %, масс от исходного водного потока. Верхом колонны КТ-115 выделяются только углеводороды, состав куба: ТМК – 88,6 %, масс, изобутан – 11,4 %, масс.

Уравнения реакций:



4.2.2 Расчет материальных потоков

1) Находим массу изобутилена в исходной изобутан-изобутиленовой фракции:

$$m_{0\ i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{ИИФ из БК-3}} \times C_{i-C_4H_8 \text{ из БК-3}}}{100\%} = \frac{22000 \text{ кг} \times 40,0\%}{100\%} = 8800 \text{ кг}$$

2) Находим массу изобутилена в отработанной углеводородной фракции верха колонны КТ-95:

Масса изобутана будет равна:

$$m_{0-C_4H_{10}} = m_{\text{ИИФ из БК-3}} - m_{0\ i-C_4H_8} = 22000 \text{ кг} - 8800 \text{ кг} = 13200 \text{ кг}$$

Так как изобутан в реакции не участвует, и известно, что $C_{i-C_4H_8 \text{ из КТ-95}} = 31\%$, примем массу изобутан-изобутиленовой фракции за X это будет 100 %, значит масса i-C₄H₁₀ 69 %, составим пропорцию:

$$13200 \text{ кг} - 69\%$$

$$X (m_{\text{ост ИИФ}}) - 100\%$$

$$m_{\text{ост ИИФ}} = \frac{13200 \text{ кг} \times 100\%}{69\%} = 19130,4 \text{ кг}$$

Из этого количества в водном потоке, выходящем из реакторного блока, содержится изобутан в количестве 0,06 %, масс и изобутилен в количестве 0,04 %, масс от исходного водного потока (160000 кг/час, составим пропорцию:

$$160000 \text{ кг} - 100 \%$$

$$X (m_{i-C_4H_{10} \text{ в КТ-15}}) - 0,06 \%$$

$$m_{i-C_4H_{10} \text{ в КТ-15}} = \frac{160000 \text{ кг} \times 0,06\%}{100\%} = 96 \text{ кг}$$

$$160000 \text{ кг} - 100 \%$$

$$X (m_{i-C_4H_8 \text{ в КТ-15}}) - 0,04 \%$$

$$m_{i-C_4H_8 \text{ в КТ-15}} = \frac{160000 \text{ кг} \times 0,04\%}{100\%} = 64 \text{ кг}$$

Значит масса ИИФ пошедшего в колонну КТ-95 будет равна:

$$m_{\text{ост ИИФ}} = 19130,4 \text{ кг} - 64 \text{ кг} - 96 \text{ кг} = 18970,4$$

$$m_{\text{ост } i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{ост ИИФ}} \times C_{i-C_4H_8 \text{ из КТ-95}}}{100\%} = \frac{18970,4 \text{ кг} \times 31\%}{100\%} = 5880,8 \text{ кг}$$

3) Рассчитываем массу прореагировавшего изобутилена:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = m_{0 i-C_4H_8} - m_{\text{ост } i-C_4H_8} = 8800 \text{ кг} - 5880,8 \text{ кг} = 2919,2 \text{ кг}$$

4) Находим количество изобутилена пошедшего на образование триметилкарбинола:

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} \times 99,5\%}{100\%} = \frac{2919,2 \text{ кг} \times 99,5\%}{100\%} = 2904,6 \text{ кг}$$

$$MM_{i-C_4H_8} = 56,11 \text{ кг/кмоль}$$

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{m_{i-C_4H_8}}{MM_{i-C_4H_8}} = \frac{2904,6 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 51,8 \text{ кмоль}$$

По уравнению реакции (1):

$$n_{i-C_4H_8} = n_{\text{ТМК}} = 51,8 \text{ кмоль}$$

5) Находим массу образовавшегося ТМК в нижней реакционной зоне гидрататора Р-5/2:

$$MM_{\text{ТМК}} = 74,123 \text{ кг/кмоль}$$

$$m_{\text{ТМК}} = n_{\text{ТМК}} \times MM_{\text{ТМК}} = 51,8 \text{ кмоль} \times 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 3839,6 \text{ кг}$$

6) Рассчитываем массу димеров:

Определяем массу изобутилена пошедшего на образование димеров:

$$m_{i-C_4H_8} = \frac{m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} \times 0,5\%}{100\%} = \frac{2919,2 \text{ кг} \times 0,5\%}{100\%} = 14,6 \text{ кг}$$

По уравнению реакции (2) известно, что из 2-х молей изобутилена, образовался 1 моль $i-C_8H_{16}$, масса димеров в кг равна массе изобутилена прореагировавшего по реакции димеризации, значит $m_{i-C_8H_{16}} = 14,6 \text{ кг}$

7) Вычисляем массу воды, пошедшей на образование ТМК:

По уравнению реакции (1):

$$n_{\text{ТМК}} = n_{H_2O} = 51,8 \text{ кмоль}$$

$$MM_{H_2O} = 18,015 \text{ кг/кмоль} \\ m_{H_2O} = n_{H_2O} \times MM_{H_2O} \\ = 51,8 \text{ кмоль} \times 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 933,2 \text{ кг}$$

8) 85 % ТМК пошло в КТ-95, а 15 % перешло в водный раствор:

Масса ТМК в водном растворе:

$$3839,6 \text{ кг} - 100 \%$$

$$X - 15 \%$$

$$m_{15\% \text{ п-ра ТМК}} = \frac{3839,6 \text{ кг} \times 15\%}{100\%} = 575,5 \text{ кг}$$

В углеводородном потоке масса ТМК:

$$m_{\text{ТМК в КТ-95}} = m_{\text{ТМК}} - m_{15\% \text{ п-ра ТМК}} = 3839,6 \text{ кг} - 575,5 \text{ кг} = 3264,1 \text{ кг}$$

9) Содержание воды в КТ-95 составляет 3% от массы триметилкарбинола в КТ-95, составим пропорцию:

$$3264,1 \text{ кг} - 100\%$$

$$X (m_{H_2O \text{ в КТ-95}}) - 3\%$$

$$m_{H_2O \text{ в КТ-95}} = \frac{3264,1 \text{ кг} \times 3\%}{100\%} = 97,9 \text{ кг}$$

10) В кубе колонны КТ-95 содержится 0,1% изобутана от массы $(m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}})$, примем массу изобутана за X, значит $(m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}})$ будет 99,9 %:

$$(m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}}) = 14,6 + 3264,1 + 97,9 = 3376,6 \text{ кг}$$

$$(m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}}) - 99,9\% \\ X - 0,1\%$$

$$m_{i-C_4H_{10}} = \frac{m_{i-C_8H_{16}} + m_{ТМК} + m_{H_2O \text{ в КТ-95}} \times 0,1\%}{99,9\%} = \frac{3376,6 \text{ кг} \times 0,1\%}{99,9\%} \\ = 3,4 \text{ кг}$$

11) Содержание изобутилена на выходе из Р-5/2 составляет 10 %, значит масса изобутана составляет 90 %:

$$m_{ИИФ \text{ подаваемого над глухой тарелкой в Р-5/2}} = 13200 \text{ кг} - 96 \text{ кг} - 3,4 \text{ кг} \\ = 12900,6$$

$$12900,6 \text{ кг} - 90 \%$$

$$X (m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/2}}) - 10 \%$$

$$m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/2}} = \frac{12900,6 \times 10\%}{90\%} = 1290,1 \text{ кг}$$

$$m_{ИИФ \text{ из Р-5/2}} = 12900,6 \text{ кг} + 1290,1 \text{ кг} = 14190,7 \text{ кг}$$

Весь поток фракции C_4 из Р-5/2 составляет 14190,7 кг, но вся эта фракция 98,5 %, а 1,5 % это ТМК:

$$14190,7 \text{ кг} - 98,5\%$$

$$X - 1,5\%$$

$$m_{ТМК \text{ из Р-5/2}} = \frac{14190,7 \text{ кг} \times 1,5\%}{98,5\%} = 216,1 \text{ кг}$$

12) Содержание изобутилена на выходе из Р-5/1 составляет 2 %, значит масса изобутана составляет 98 %:

$$12900,6 \text{ кг} - 98 \%$$

$$X (m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/1}}) - 2 \%$$

$$m_{i-C_4H_8 \text{ из Р-5/1}} = \frac{12900,6 \times 2\%}{98\%} = 263,3 \text{ кг}$$

$$m_{\text{ИИФ из P-5/1}} = 12900,6 \text{ кг} + 263,3 \text{ кг} = 13163,9 \text{ кг}$$

Весь поток фракции C_4 из P-5/1 составляет 13163,9 кг, но вся эта фракция 99,6 %, а 0,4 % это ТМК:

$$13163,9 \text{ кг} - 99,6\%$$

$$X - 0,4\%$$

$$m_{\text{ТМК из P-5/1}} = \frac{13163,9 \text{ кг} \times 0,4\%}{99,6\%} = 52,9 \text{ кг}$$

13) Рассчитываем массу ТМК образовавшегося в P-5/1:

В 7 потоке $m_{i-C_4H_8}=1290,1$ кг, в 8 потоке $m_{i-C_4H_8}=263,3$ кг, значит

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 1290,1 \text{ кг} - 263,3 \text{ кг} = 1026,8 \text{ кг}$$

Количество изобутилена пошедшее на ТМК:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{m_{i-C_4H_8}}{MM_{i-C_4H_8}} = \frac{1026,8 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 18,3 \text{ кмоль}$$

По уравнению реакции (1):

$$n_{i-C_4H_8} = n_{\text{ТМК}} = 18,3 \text{ кмоль}$$

$$MM_{\text{ТМК}} = 74,123 \text{ кг/кмоль}$$

$$m_{\text{ТМК}} = n_{\text{ТМК}} \times MM_{\text{ТМК}} = 18,3 \text{ кмоль} \times 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 1356,4 \text{ кг}$$

Значит в 3 потоке масса ТМК, будет составлять:

$$m_{\text{ТМК}} = 1356,4 \text{ кг} + 216,1 \text{ кг} - 52,9 \text{ кг} = 1519,6 \text{ кг}$$

14) Вычисляем массу воды, пошедшей на образование ТМК в P-5/1:

По уравнению реакции (1):

$$n_{\text{ТМК}} = n_{H_2O} = 18,3 \text{ кмоль}$$

$$MM_{H_2O} = 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \times MM_{H_2O} = 18,3 \text{ кмоль} \times 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 329,7 \text{ кг}$$

15) Рассчитываем массу изобутилена прореагировавшего в верхней части P-5/2:

Известно, что в 5 потоке масса изобутилена равна 5880,8 кг, а на выходе из P-5/2 $m_{i-C_4H_8} = 1290,1$ кг, значит:

$$m_{\text{пр-го } i-C_4H_8} = 5880,8 \text{ кг} - 1290,1 \text{ кг} = 4590,7 \text{ кг}$$

16) Рассчитываем массу ТМК образовавшегося в верхней реакционной зоне реактора Р-5/2:

Количество изобутилена пошедшее на ТМК:

$$n_{i-C_4H_8} = \frac{m_{i-C_4H_8}}{MM_{i-C_4H_8}} = \frac{4590,7 \text{ кг}}{56,11 \text{ кг/кмоль}} = 81,8 \text{ кмоль}$$

По уравнению реакции (1):

$$n_{i-C_4H_8} = n_{\text{ТМК}} = 81,8 \text{ кмоль}$$

$$MM_{\text{ТМК}} = 74,123 \text{ кг/кмоль}$$

$$m_{\text{ТМК}} = n_{\text{ТМК}} \times MM_{\text{ТМК}} = 81,8 \text{ кмоль} \times 74,123 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 6063,3 \text{ кг}$$

17) Вычисляем массу воды, пошедшей на образование триметилкарбинола в верхней реакционной зоне гидрататора Р-5/2:

По уравнению реакции (1):

$$n_{\text{ТМК}} = n_{H_2O} = 81,8 \text{ кмоль}$$

$$MM_{H_2O} = 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \times MM_{H_2O} = 81,8 \text{ кмоль} \times 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 1473,5 \text{ кг}$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} \times MM_{H_2O} = 81,8 \text{ кмоль} \times 18,015 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}} = 1473,5 \text{ кг}$$

18) Рассчитываем 10 и 11 поток технологического процесса получения водного раствора триметилкарбинола. Известно, что состав куба это 88,6 % ТМК, а 11,4 % изобутана, примем за X массу изобутана:

$$52,9 \text{ кг} - 88,6 \%$$

$$X \text{ кг} - 11,4 \%$$

$$m_{i-C_4H_{10}} \text{ из куба КТ-115} = \frac{52,9 \text{ кг} \times 11,4\%}{88,6\%} = 6,8 \text{ кг}$$

$$m_{i-C_4H_{10}} \text{ на выходе из верха колонны КТ-115} = 12900,6 \text{ кг} - 6,8 \text{ кг} = 12893,8 \text{ кг}$$

19) Рассчитываем 15 поток:

$$m_{i-C_4H_{10}} = 96 \text{ кг} + 6,8 \text{ кг} + 3,4 \text{ кг} = 106,2 \text{ кг}$$

$$m_{\text{ТМК}} = 7665,6 \text{ кг} + 52,9 \text{ кг} + 3264,1 \text{ кг} = 10982,6 \text{ кг}$$

$$m_{H_2O} = 97,9 \text{ кг} + 1349,7 \text{ кг} = 1447,6 \text{ кг}$$

20) Известно, что в 17 потоке узла получения концентрированного водного раствора ТМК, содержание триметилкарбинола 2 % от ИИФ, значит вся эта фракция $64+106,2=170,2$ кг – 98 %:

$$170,2 \text{ кг} - 98 \%$$

$$X - 2 \%$$

$$m_{\text{ТМК на выходе из верха колонны КТ-21}} = \frac{170,2 \text{ кг} \times 2\%}{98\%} = 3,5 \text{ кг}$$

22) Рассчитываем массу ТМК в 16 потоке на выходе из куба КТ-21 в Е-126:

$$m_{\text{ТМК из куба КТ-21}} = 10982,6 \text{ кг} - 3,5 \text{ кг} = 10979,1 \text{ кг}$$

Таблица 4.1 – Качественный и количественный состав потоков технологического процесса получения водного раствора триметилкарбинола.

Наименование компонента	1		2		3		4		5		6	
	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс
i-C ₄ H ₈	8800	40,0	5816,8	26,3			64	0,04	5816,8	31,08		
i-C ₄ H ₁₀	13200	60,0	12904	58,4			96	0,06	12900,6	68,92	3,4	0,1
C ₄ H ₉ OH			3264,1	14,8	1519,6	0,9	7665,6	4,64			3264,1	96,57
i-C ₈ H ₁₆			14,6	0,1							14,6	0,43
H ₂ O			97,9	0,4	159670,3	99,1	157263,6	95,26			97,9	2,9
Итого	22000	100	22097,4	100	161189,9	100	165089,2	100	18717,4	100	3380	100

Продолжение таблицы 4.1

Наименование компонента	7		8		9		10		11		12	
	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс
i-C ₄ H ₈	1290,1	8,9	263,3	2			263,3	2			64	0,69
i-C ₄ H ₁₀	12900,6	89,6	12900,6	97,6			12893,8	98	6,8	11,4	96	1,04
C ₄ H ₉ OH	216,1	1,5	52,9	0,4					52,9	88,6	7665,6	83,5
i-C ₈ H ₁₆												
H ₂ O					160000	100					1349,7	14,77
Итого	14406,8	100	13216,8	100	160000	100	13157,1	100	59,7	100	9175,3	100

Продолжение таблицы 4.1

Наименование компонента	13		14		15		16		17	
	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс	кг/ч	%, масс
i-C ₄ H ₈					64	0,5			64	36,84
i-C ₄ H ₁₀					106,2	0,84			106,2	61,14
C ₄ H ₉ OH					10982,4	87,06	10979,1	88,25	3,5	2,02
i-C ₈ H ₁₆					14,6	0,12	14,6	0,12		
H ₂ O	155913,9	100	4086,1	100	1447,6	11,48	1447,6	11,63		
Итого	155913,9	100	4086,1	100	12614,8	100	12441,3	100	173,7	100

4.2.3 Схема материальных потоков технологического процесса получения водного раствора триметилкарбинола

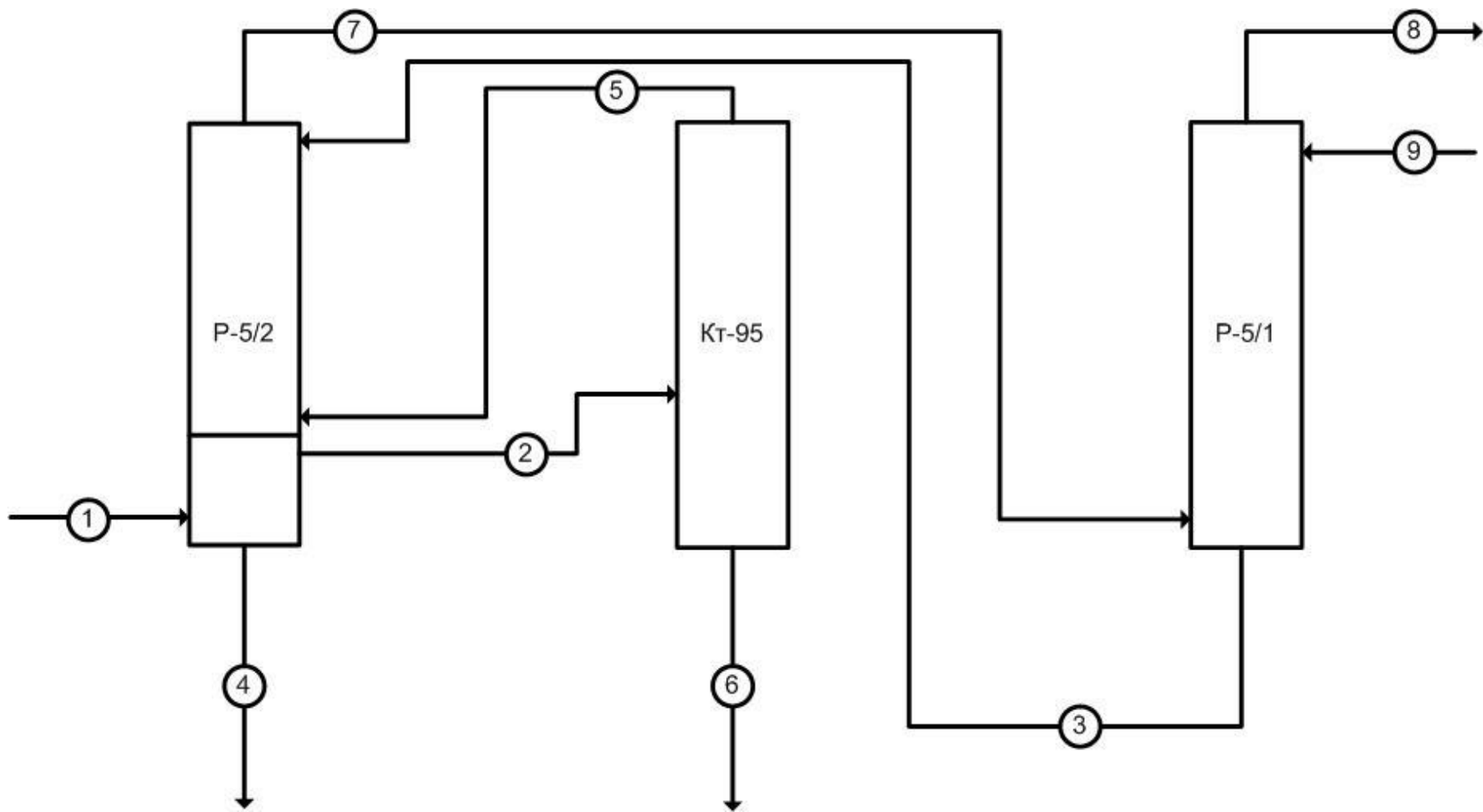


Рисунок 2.1 – Схема материальных потоков реакторный блока гидратации изобутилена.

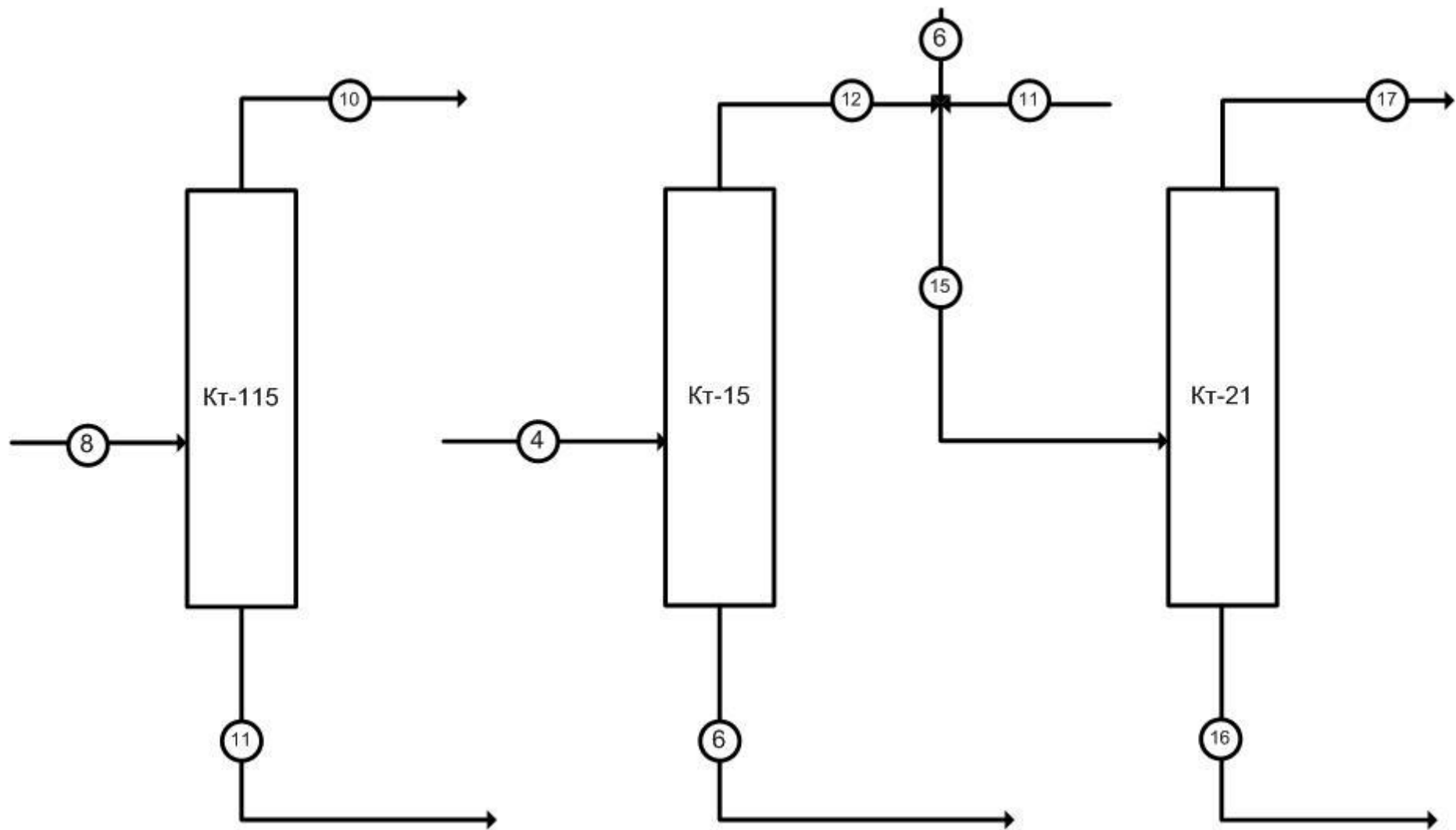


Рисунок 2.2 – Схема материальных потоков блока разделения.

4.3 Расчет реактора

Расчет произведен на поток № 16 (табл. 4.1) водного раствора ТМК 12441,3 кг/час, следующего состава:

88,25 % мас. – ТМК – 10979,4 кг/час

0,12 % мас. – Димеры изобутилена – 14,6 кг/час

11,63 % мас. – H₂O – 1447,6 кг/час

При небольшом соотношении высоты реактора к его диаметру и с учетом перемешивания реакционной массы парами изобутилена можно отнести его к непрерывному реактору идеального смешения, где реакция протекает при каком-то постоянном составе компонентов.

Произведен расчет состава реакционной массы и количество поглощаемого тепла при различных степенях превращения ТМК. Результаты расчета приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав реакционной массы и количество поглощаемого тепла при различных степенях превращения ТМК.

X _{ТМК} к, %	Количество компонентов, кг				Состав жидкой фазы, % мас.			Количество поглощаемого тепла	
	ТМК	Вода	Ди- ме- ры	Изобу- тилен	ТМК	Вода	Ди- ме- ры	кмоль	кДж/моль
20	8783,5	1980,6	14,9	1662,3	81,49	18,37	0,14	29,626	1,238*10 ⁶
40	6587,6	2514,1	14,9	3324,7	72,26	27,58	0,16	59,253	2,477*10 ⁶
50	5489,7	2780,9	14,9	4115,8	66,26	33,56	0,18	74,065	3,096*10 ⁶
60	4391,8	3047,7	14,9	4986,9	58,92	40,88	0,20	88,877	3,715*10 ⁶
70	3293,8	3314,5	14,9	5818,1	49,73	50,04	0,23	103,691	4,334*10 ⁶
80	2195,9	3581,3	14,9	6649,2	37,91	61,83	0,26	118,503	4,953*10 ⁶
90	1097,9	3848,0	14,9	7480,5	22,13	77,57	0,30	113,318	5,573*10 ⁶
95	549,0	3981,4	14,9	7896,0	12,08	87,59	0,33	140,724	5,882*10 ⁶

Для реактора идеального смешения непрерывного действия материальный баланс следующий.

$$F_{\text{ТМК}}^0 - F_{\text{ТМК}}^k = V * r \quad (3)$$

Откуда объем реактора

$$V = \frac{F_{\text{ТМК}}^0 - F_{\text{ТМК}}^k}{r} \quad (4)$$

$$r = k_0 e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}} C_{\text{кат}} C_{\text{ТМК}} \quad (5)$$

$k_0 = 8,1 \times 10^{-3} \text{ л*моль}^{-1}\text{*мин}^{-1}$ при содержании воды 12,0 % мас.

$k_0 = 2,4 \times 10^{-3} \text{ л*моль}^{-1}\text{*мин}^{-1}$ при содержании воды 23,5 % мас.

$k_0 = e^{30,76} * e^{\frac{-12339,29}{t+273}} = 2,29 * 10^{13}$ для содержания воды 12,0 % мас.

Для содержания воды 23,5 5 мас. и выше $k_0 = 0,679 \times 10^{13}$

Для 100 °С $k = 0,0292 \text{ л*моль}^{-1}\text{*мин}^{-1}$

$$V = \frac{2345,35 \text{ моль/мин}}{0,0292 \text{ л * моль}^{-1} * \text{мин}^{-1} * 1,909 \frac{\text{моль}}{\text{л}} * 1,494 \frac{\text{моль}}{\text{л}}} = 28155,6 \text{ л}$$

При степени превращения 90 %:

$$X_{\text{ТМК}} = 90\% - \rho_{\text{см}} = 0,8876 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} C_{\text{СТМК}} = 2,650 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{реакт}} = 15876,5 \text{ л}$$

При степени превращения 80 %:

$$X_{\text{ТМК}} = 80\% - \rho_{\text{см}} = 0,8396 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} C_{\text{СТМК}} = 4,294 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{реакт}} = 9797,8 \text{ л}$$

При степени превращения 70 %:

$$X_{\text{ТМК}} = 70\% - \rho_{\text{см}} = 0,80998 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} C_{\text{СТМК}} = 5,434 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{реакт}} = 7742,1 \text{ л}$$

При степени превращения 60 %:

$$X_{\text{ТМК}} = 60\% - \rho_{\text{см}} = 0,7870 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} C_{\text{СТМК}} = 6,256 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{реакт}} = 6725,4 \text{ л}$$

При степени превращения 50 %:

$$X_{\text{ТМК}} = 60\% - \rho_{\text{см}} = 0,7696 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} C_{\text{СТМК}} = 6,880 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{реакт}} = 6115,6 \text{ л}$$

На рисунке 3.1 представлен график зависимости содержания ТМК от его степени превращения в ходе жидкофазной реакции дегидратации ТМК.

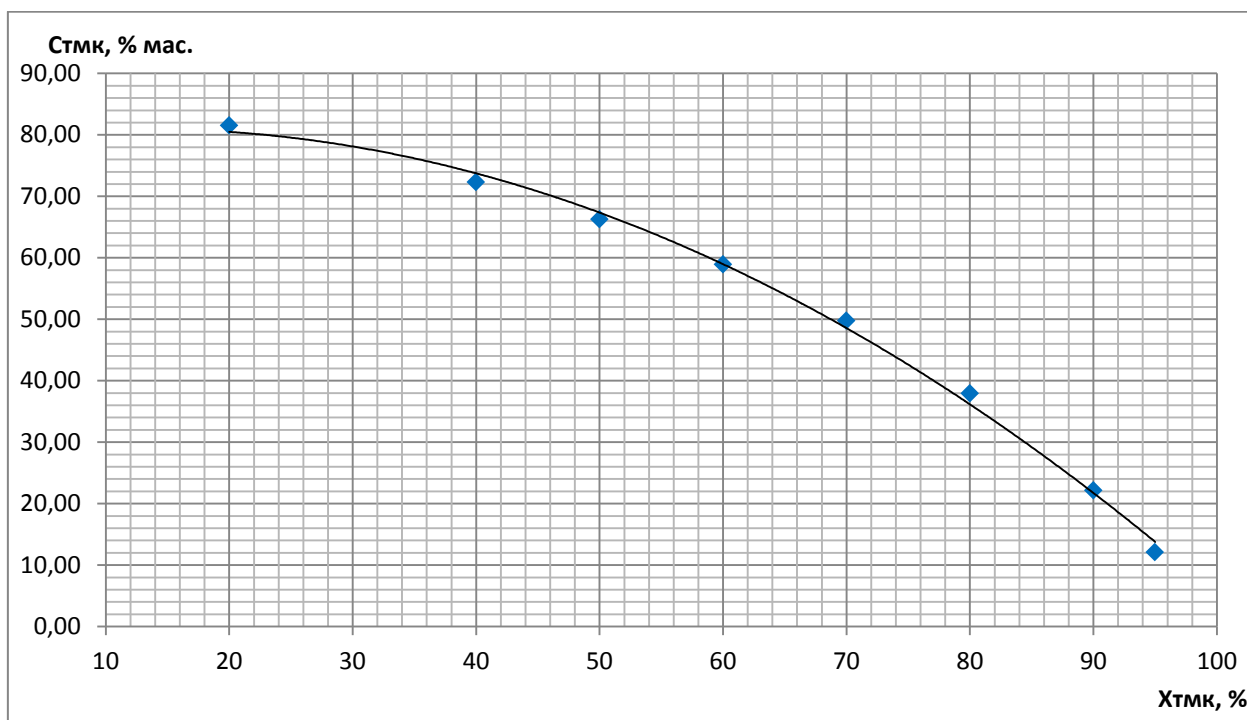


Рисунок 3.1 – Зависимость содержания ТМК в жидкой фазе от его степени превращения.

На рисунке 3.2 показана зависимость объема реактора от степени превращения ТМК.

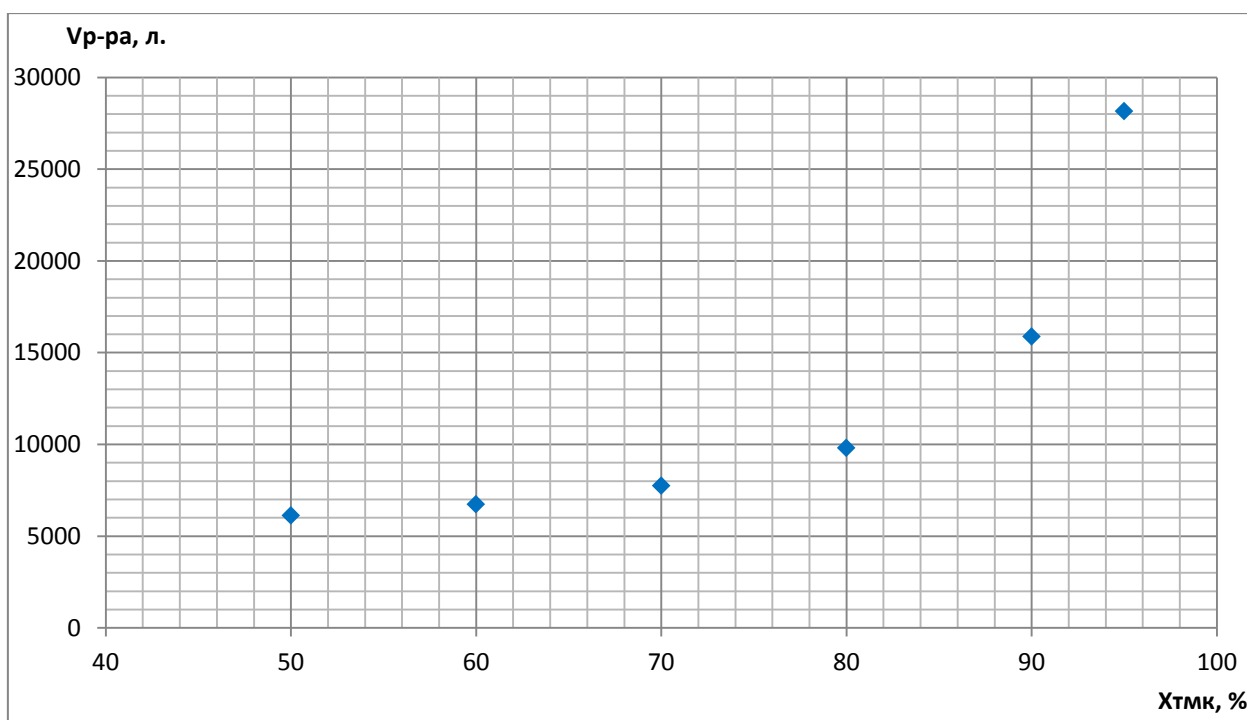


Рисунок 3.2 – Зависимость объема реактора от степени превращения ТМК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На лабораторной установке проведены исследования кинетических закономерностей реакции жидкофазной дегидратации ТМК в присутствии в присутствии формованного сульфокатионитного катализатора КУ-2-23ФПП и макропористого сульфокатионита (Amberlyst 15) в температурном интервале 60-100 °С и изменении содержания воды в ТМК от 0,29 до 60 % мас. Отработана оригинальная методика проведения эксперимента, характеризующаяся высокой степенью достоверности и воспроизводимости результатов при степени превращения ТМК 0,2% и выше.

2. На основе проведенных исследований разработано надежное и простое математическое уравнение скорости реакции жидкофазной дегидратации ТМК, определены предэкспоненциальный множитель и энергия активации, которые для КУ-2-23ФПП составляют $3,27 \cdot 10^{14}$ л*мин⁻¹*моль⁻¹, 114,92 кДж/моль, для Amberlyst 15 – $2,28 \cdot 10^{13}$ л*мин⁻¹*моль⁻¹, 102,59 кДж/моль, соответственно.

3. Показано, что константа скорости в присутствии Amberlyst 15 активность в 3-10 раз выше, чем формованном сульфокатионитном катализатора КУ-2-23ФПП.

4. Разработана технологическая схема реакторного блока процесса дегидратации ТМК с использованием имеющегося реакционно-ректификационного аппарата и дополнительного трубчатого реактора, режим работы которого соответствует идеальному смешению.

5. Составлена математическая модель процесса жидкофазной дегидратации ТМК в непрерывном реакторе идеального смешения (трубчатый реактор). Определены основные технические характеристики трубчатого реактора и технологические параметры проведения в нем процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Винник М.И., Образцов П.А. Механизм дегидратации спиртов и гидратации олефинов в растворах кислот . «Успехи химии», 1990, т. 59, вып. 1, с. 106-131.
2. Винник М.И., Образцов П.А. Изучение кинетики реакции дегидратации трет-бутанола импульсным газохроматографическим методом. «Кинетика и катализ», 1978, том XIX, вып. 1, с. 239-243.
3. Руденко А.П., Эсам Эззо. Ускорение реакции дегидратации триметилкарбинола на окиси алюминия при понижении давления. «Кинетика и катализ», 1978, том XI, вып. 4, С. 1064-1067.
4. Соловей О.М., Покровская А.И., Шункевич А.А., Макатун В.Н. Влияние воды на каталическую активность волокнистых и гранульных сульфокатионитов в реакциях превращения триметилкарбинола. «Кинетика и катализ», 1991, том XXXII, вып. 1, с. 198-202.
5. Gates B.C., Rodriguez William. General and Specific Acid Catalysis in Sulfonic Acid Resin. «Journal of Catalysis», 1973, Volume 31, Number 1, s. 27-31.
6. Thornton R., Gates B.C. Catalysis by Matrix-Bound Sulfonic Acid Groups: Olefin and Paraffin Formation from Butyl Alcohols. «Journal of Catalysis», 1974, Volume 32, s. 275-287.
7. Авт. свид. СССР №122746, подано 1958, опубл. «Бюлл. изобр.», 1959, №18.
8. US Patent №4155945, заявл. 24.07.1978 г., опубл. 22.05.1979 г.
9. US Patent №4165343, заявл. 28.07.1978 г., опубл. 21.08.1979 г.
10. US Patent №3510538, заявл. 15.12.1967 г., опубл. 05.05.1970 г.
11. US Patent №5811620, заявл. 03.07.1996 г., опубл. 22.09.1998 г.
12. Peng Wu, Hong Gao, Jinsheng Sun, Tingting Ma, Yanzhen Liu, Fan Wang. Biosorptive dehydration of tert-butyl alcohol using a starch-based adsorbent: Characterization and thermodynamics. «Bioresource Technology» 107 (2012) 437-443.

13. Fischer-Tropsch Aqueous Phase Refining by Catalytic Alcohol Dehydration. *Ind Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 3558-3565.
14. Bansi L. Kalra and David K. Lewis, Stephanie R. Singer, Anuradha S. Raghavan, and John E. Baldwin, B. Andes Hess, Jr. Thermal Unimolecular Elimination of Water from tert-Butyl Alcohol: Deuterium Kinetic Isotope Effects, Transition Structure, Reaction Path, and Mechanism.
15. Чаплиц Д.Н., Бубнова И.А., Пилипенко И.Б., Кисилева Н.Н. Сопоставительные аналитические обзоры. «Промышленные методы выделения изобутилена», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971.
16. Юрченко И.Е., Максименко А.М., Чаплиц Д.Н. Состояние и перспективы производства высококонцентрированного изобутилена. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1980, №10, с.2-4.
17. Хасанов А.С., Санников И.А., Чаплиц Д.Н., Валеева Г.Ф., Богатырев Г.С., Смирнов В.А. Внедрение в промышленность процесса гидратации изобутилена на ионообменных смолах. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973, №6, с. 13-16.
18. Писаренко Ю.А., Балашов М.И. Математическое моделирование химического равновесия системы ТМК- вода- изобутилен в жидкой фазе. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1979, №6, с.2-4.
19. Пилипенко И.Б., Балашов М.И., Львов С.В. Некоторые физико-химические исследования реакции гидратации изобутилена в жидкой фазе на катионообменных смолах. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1972, №6, с. 4-7.
20. Авт. свид. СССР № 191507, 1963, «Бюлл. изобр.», 1967, №4.
21. Чаплиц Д.Н., Пилипенко И.Б., Балашов М.И., Львов С.В. Исследование жидкофазной гидратации изобутилена на катионообменных смолах в присутствии растворителя и эмульгатора. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973, №6, с.3-5.

22. Созинов Г.А. Получение изобутилена высокой чистоты из углеводородных фракций С₄ на ионитном формованном катализаторе КУ-2ФПП. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977, №4, с. 1-3.
23. Авт. свид. СССР № 283984, 1968, «Бюлл. изобр.», 1967, №4.
24. Авт. свид. СССР № 588729, 1974, опубликовано 10.01.1996г.
25. Венгряжина Т.В., Баунов А.М. Производство концентрированного изобутилена за рубежом. «Промышленность СК», М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977, №8, с. 16-19.
26. Авт. свид. СССР № 343573, 1970, «РЖХим», 1971.
27. Авт. свид. СССР № 859343, 1978, «Бюлл. изобр.», 1981, №32.
28. Авт. свид. СССР № 588729, МПК 6С07 С31/12, 29/04, дата подачи 25.12.74.
29. Патент России № 2076091, дата подачи 07.08.95. МПК 6С07 С31/12, 29/04.
30. Патент России № 2086527, дата подачи 07.08.95, МПК 6С07 С31/12.
31. Патент России № 2114096, дата подачи 07.08.95, МПК 6С07 С29/04, 41/06, 31/12, 43/04.
32. Патент России № 2139272, дата подачи 04.08.98, МПК 6С07 С31/12.
33. Патент США № 4011272, дата подачи 9.07.75, МКИ С07 С29/04.
34. Патент США № 4180688, дата подачи 26.07.78, МКИ С07 С29/04.
35. Патент США № 4307257, дата подачи 23.06.80, МКИ С07 С29/04.
36. Патент Нидерланды № 173159, дата подачи 19.08.74, МКИ С07 С29/04.
37. Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Изобутилен и его полимеры, - М.:Химия, 1986. – 224с.
38. Литвинов О.Б. Основы технологии синтеза каучуков. -М.:Химия, 1972. – 528с.

39. Миракла И. Метод дегидрирования изобутана. Патент. Россия №5010201/04
40. Гютербок Г. Полиизобутилен и сополимеры изобутилена, Л.:Гостоптехиздат, 1962, 363с.
41. Такияма Йосихиро. Исследование прямого синтеза изобутилена и бутана // Kyushu daigaku Kogaku Shuho=Technol Repots Kyushu Univ.- 1998-71 №4 с.340-342 Япон.
42. Bekheet M.E. Селективная изомеризация н-бутиленов. // Petrol Sci and Technol. 1999-17 №1-2 с.189-206.
43. Chen Hong-vo, yu La-jia. Влияние ферритных цеолитов допированных ZSM-23 на селективность изомеризации бутена в изобутилен. // Ximen daxual Xuebao. Zitan Kexue ban=J.Xiamen Univ. Natur Sci. 2000.39 №4 с. 570-576. Кит.
44. Pellet Rigis J. Изомеризация н-бутиленов в изобутилен. Патент. США №5491276.
45. Шаронов К.Г., Рожнов А.М.. Извлечение изобутилена из промышленных бутан – бутиленовых фракций. // Журнал прикладной химии. 2001.74 №4 с.670-674.
46. Шаронов К.Г., Рожнов А.М Заявка № 96111390/04. Россия “Способ выделения изобутилена ”.
47. Павлов С.Ю., Карпов Н.Л. -Патент. Россия №2083541. “Способ получения изобутилена из метил - или этилтретбутилового эфира ”.
48. Забористов В.П., Ярулина Р.М. -Патент. Россия №695996. “Точная очистка изобутилена на анионообменных смолах ”.
49. Письман С.С., Далин М.А.. -Патент. Россия №2083541. “Способ выделения изобутилена из углеводородной фракции C₄ ”.
50. Adoms J.R. -Патент. США №6242661. “Способ отделения изобутилена от Н-бутиленов”.
51. Усенко М.И., Гусейнов М.М. “Способ получения изобутилена ”. -Патент. Россия №516667.

52. Гусейнов М.М. Муханглинский Ф.Ф. “Способ получения изобутилена высокой концентрации”.-Патент. Россия №667538.
53. Сангалов Ю.А., Минскер К.С.. “Термоокислительная деструкция полиизобутилена ”. -Патент. Россия №729177
54. Общая химическая технология органических веществ. Под ред. Зыкова Д.Д. -М.:Химия, 1966. – 528с.
55. Larsen Custavo, Lotero Edgar –Реакции дегидратации спиртов в присутствии ZrO_2 , содержащего вольфроматы. //J.Catal -1997.-169 №1 с. 67-75.
56. Philippou. A., Naderi. M. Дегидратация трет-бутанола на основных катализаторах EST-10. // Catal / Lett -1998-53 №3-4 с.221-224.
57. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т..Органическая химия - М.: Высшая школа, 1973. – 623с.
58. Гусейнов М.М., Мухаглинский Ф.Ф.. “Способ получения изобутилена ”. -Патент. Россия №540855.
59. Abella L., Caspillo P. Изучение кинетики дегидратации трет-бутанола катализированного ионообменными смолами. // Int. J. Chem Kinet - 1999-31 №12 с.854-859
60. Обенаус Ф., Гревинт Б. “Способ получения изобутилена ”.- Патент. ФРГ №1132787А.
61. Abella L., Caspillo P. Дегидратации трет-бутанола путем реактивной дистилляции. // Int. J. Chem Eng.Jap-1999-32 №6 с.742-745.
62. Кирпичнеков П.А., Лакумович А.Г. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков - Л.:Химия, 1981. – 528с.