АлександроваИринаВладимировнаПолучениеизобутиленакаталитическимразложениемметилтретбутиловогоэфирадиссертациякандидататехническихнаукАлександроваИринаВладимировнаМестозащитыКазаннацисследтехнолунтТобольсксилРГБОД

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ЕОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ФИЛИАЛ «ТОБОЛЬСКИЙ ИДУСТРИАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи



**АЛЕКСАНДРОВА Ирина Владимировна**

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ**

**МЕТИ Л-ГРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА**

1. Л 7.04 - технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель кандидат технических наук С.Т. Гулиянц

Тобольск - 2012

**СОДЕРЖАНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 5](#bookmark5)

[ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9](#bookmark12)

1. Промышленные технологии в мире и России по получению 9 метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ)
2. Процесс ОАО НИИ «Ярсинтез» 15
	1. Получение изобутилена в промышленности 18
		1. Получение изобутилена каталитическим

дегидрированием изобутана 23

* + 1. Выделение изобутилена из С4 фракций пиролиза и

каталитического крекинга 29

* + 1. [Очистка фракций С4 от примесей 32](#bookmark17)
		2. Получение изобутилена каталитической дегидратацией

[изобутилового спирта 34](#bookmark19)

* + 1. Выделение изобутилена из С4 фракций синтезом и

[разложением МТБЭ 35](#bookmark47)

* + - 1. Выделение изобутилена на ионитных

катализаторах 35

* + - 1. Выделение изобутилена на окисных и кислотных

катализаторах 46

* 1. [Специальные методы получения изобутилена 49](#bookmark27)
	2. Механизмы протекающих реакций при разложении трет-

алкиловых эфиров 52

* 1. [Каталитические свойства фосфатных катализаторов 55](#bookmark30)
	2. [Каталитические свойства синтетических цеолитов 57](#bookmark31)
		1. [Кислотные свойства цеолитов 61](#bookmark33)

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЯ, КАТАЛИЗАТОРОВ,

[МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗОВ 67](#bookmark35)

1. Характеристика применяемых веществ 67
2. Методы проведения эксперимента и анализов 72
3. Описание лабораторной установки каталитического

[разложения МТБЭ 72](#bookmark37)

1. [Очистка продуктов разложения МТБЭ 75](#bookmark38)
2. [Методы анализа продуктов разложения МТБЭ 76](#bookmark39)

з

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО РАЗЛОЖЕНИЮ МТБЭ 83

З Л. Результаты экспериментов по разложению МТБЭ 83

[3.2. Результаты экспериментов по разделению и переработке продуктов разложения МТБЭ 91](#bookmark45)

[ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МТБЭ 94](#bookmark46)

1. Исследование процесса каталитического разложения МТБЭ 94
2. Каталитические свойства сульфокатионитных

катализаторов в процессе разложения МТБЭ 94

1. Каталитические свойства цеолитов и фосфатных

катализаторов в процессе разложения МТБЭ 100

1. [Образование примесей диметилового эфира 105](#bookmark52)
2. [Изомеризующая активность катализаторов 107](#bookmark53)
3. Влияние разбавления сырья водяным паром на

каталитические свойства цеолита NaX 108

1. Технологическое оформление производства изобутилена

разложением МТБЭ на катализаторе КБФ-76У 110

1. Технологическое оформление производства изобутилена

разложением МТБЭ на цеолите NaX 114

1. [Материальный баланс и расходные нормы сырья 117](#bookmark60)
2. Тепловой расчет реактора разложения МТБЭ 119
3. [Расчет затрат на производство изобутилена 121](#bookmark65)

[ВЫВОДЫ 125](#bookmark66)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 127

**УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ**

|  |  |
| --- | --- |
| АТБЭ | - Алкил-трет-бутиловый эфир |
| дип | - Детектор ионизационнопламенный |
| ДМД | - 4,4-диметил,-1,3-диоксан |
| ДМЭ | - Диметиловый эфир |
| ДТП | - Детектор по теплопроводности |
| ИИФ | Изобутан-изобутиленовая фракция |
| ЛАТР | - Лабораторный автотрансформатор |
| МТАЭ | - Метил-трет-амиловый эфир |
| МТБЭ | - Метил-трет-бутиловый эфир |
| ОТК-ЛТК | - Отдел технического контроля - лаборатория технического контроля |
| СХЗК | - Специализированный химический завод катализаторов |
| ТБС | - 7рет-бутиловый спирт |
| ТМК | - Триметилкарбинол |
| ЭТБЭ | - Этил-трет-бутиловый эфир |

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность проблемы.** Многочисленные технологические процессы получения мономеров для синтетических каучуков в настоящее время осуществляются по технологиям, разработанным более сорока лет назад, которые морально устарели и не отвечают современным требованиям экономичности и рентабельности. Не исключением является и процесс выделения изобутилена из углеводородных фракций С4 и очистка его от примесей.

Традиционными промышленными способами получения изобутилена являются дегидрирование изобутана и выделение изобутилена из С4 фракций пиролиза. Извлечение изобутилена осуществляется химической абсорбцией серной кислотой, экстрактивной ректификацией с селективными экстрагентами. В России основным промышленным процессом извлечения изобутилена из С4 фракций является процесс гидратации изобутилена в *трет-* бутиловый спирт с последующим его разложением на сульфокатионитных ионообменных смолах. В литературе также описан способ извлечения изобутилена из С4 фракций синтезом и разложением *трет*-бутиловых эфиров на тех же катализаторах.

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

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

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

Наличие многотоннажных производств МТБЭ, появление большого количества сведений о развитии исследований по разложению эфиров позволяют считать, что процессы выделения изобутилена и изоамиленов из фракций С4 - С5 нефтехимических производств данным методом имеют значительные перспективы для быстрого промышленного осуществления.

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

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи.**

1. Проведение сравнительного исследования параметров реакций разложения метил-гарет-бутилового эфира на различных типах катализаторов.
2. Установление зависимости скорости протекания побочных реакций от типа катализатора и условий процесса.
3. Исследование влияния разбавления сырья водяным паром на показатели процесса.
4. Установление оптимальных технологических параметров проведения процесса разложения МТБЭ.
5. Разработка принципиальной технологической схемы процесса получения изобутилена разложением МТБЭ.

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

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

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

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

Исследована зависимость скорости побочных реакций от типа катализатора и параметров процесса

**Практическая значимость.** Разработана эффективная технологическая схема получения изобутилена, включающая: реакционный узел

каталитического разложения метил-трет-бутилового эфира; узел разделения продуктов разложения; узел очистки изобутилена-сырца от примесей. Предлагаемая технология позволяет снизить себестоимость изобутилена на 20,8 *%* по сравнению с традиционным способом выделения изобутилена синтезом и разложением ТБС. Подготовлены исходные данные для проектирования промышленной технологической установки

производительностью по изобутилену 100 тыс. тонн в год.

**Апробация работы.** Ход работы и её промежуточные результаты докладывались и обсуждались на заседаниях кафедры химии и химической технологии Тобольского индустриального института, на следующих конференциях: VI Международн. научно-практической конференции

студентов, аспирантов, молодых ученых «Научный потенциал студенчества в XXI веке» (Ставрополь, 2010); XXVIII Всерос. научно-технической конференции «Инновации. Интеллект. Культура» (Тобольск-Тюмень, 2009); XXXXI и ХХХХП Региональных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Менделеевские чтения» (Тобольск, 2010, 2011); «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень 2009); XLIX Международн. научной студенческой конференции «Студент и научно­технический прогресс: Химия» (Новосибирск, 2011).

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

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

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

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

**ВЫВОДЫ**

1. Проведено сравнительное исследование процесса разложения метил- шрет-бутилового эфира на сульфокатионитных катализаторах, цеолитах, фосфатном катализаторе. Исследовано влияние температуры реакции, объемной скорости подачи сырья, разбавления сырья водяным паром. Установлена высокая эффективность гетерогенных катализаторов КБФ-76У и синтетического цеолита NaX в процессе разложения МТБЭ. Оптимальным является синтетический цеолит NaX.
2. Установлено, что разложение МТБЭ на сульфокатионитных катализаторах сопровождается повышенным образованием диметилового эфира, а также изомеризацией изобутилена в *цис-*бутен-2. Образование диметилового эфира и степень изомеризации изобутилена в *цис-*бутен-2 пропорциональны увеличению температуры и статической обменной емкости катионитного катализатора.
3. Установлено положительное влияние водяного пара на каталитические свойства цеолита NaX и катализатора КБФ-76У. Разбавление сырья водяным паром приводит к повышению стабильности работы катализаторов и увеличивает выход изобутилена.
4. На основании комплекса исследований определены оптимальные технологические параметры проведения процесса разложения МТБЭ: Т = 200 - 230°С, объемная скорость - 1,5-2,0 час’1, массовое соотношение [МТБЭ] : [водяной пар] = 2,0 : 1,0, которые позволяют достигнуть конверсии МТБЭ 96­99% при селективности по изобутилену не менее 99%.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса выделения изобутилена из продуктов разложения МТБЭ, включающая: реакционный узел каталитического разложения МТБЭ; узел разделения продуктов разложения; узел очистки изобутилена-сырца от МТБЭ, метанола и примесей диметилового эфира. Реализация данной технологии предполагает снижение затрат на 20,8% по сравнению с существующей промышленной технологией выделения изобутилена из изобутан-изобутиленовой фракции. Данная технология может быть использована для выделения изобутилена из различных С4 - фракций, содержащих изобутилен.