**Кузьмин Вячеслав Зиновьевич. Исследование и разработка процессов получения метил-алкиловых и метил-алкениловых эфиров : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.04.- Нижнекамск, 2002.- 152 с.: ил. РГБ ОД, 61 03-5/659-5**

ОАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»

На правах рукописи

КУЗЬМИН ВЯЧЕСЛАВ ЗИНОВЬЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ

МЕТИЛ-АЛЮИЛОВЫХ И МЕТИЛ-АЛКЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

***I ^£ 1***

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ;

кандидат технических наук

П. П. Капустин

НИЖНЕКАМСК - 2002 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

**Введение** 4

**Глава 1. Литературный обзор** 7

1.1 .Состояние и структура производства синтетического каучука 7

П.Экологические аспекты применения антидетанационных доба- 9

вок и состояние производства оксигенатов

1.3 .Сырьевая база для получения мономеров и АТАЭ 11

Г4.Катализаторы этерификации 14

1.5. Технологическое оформление и особенности процессов получения

АТАЭ 17

1.6. Механизм взаимодействия олефинов со спиртами 27

1.7. Кинетичееские и термодинамические закономерности взаимодействия

олефинов со спиртами 29

**Глава 2. Исходные материалы, методики эксперимента, анализа,**

**расчета хроматограмм, обработки результатов и**

**идентификации продуктов взаимодействия олефинов**

**с первичными спиртами** 37

2.1 .Исходные материалы и реактивы 3 7

2.2.Описание лабораторной установки и методики проведения эксперимента

39

2.3. Газохроматографические методики анализа исходных компонентов

и продуктов реакций 41

2.3.1. Методика газохроматографического анализа состава С4 углеводородов

41

2.3.2. Газохроматографический анализ состава продуктов синтеза

МТБЭ 42

2.3.3. Методика газохроматографического анализа состава С5 углеводородов

42

2.3.4. Методика газохроматографического анализа состава *Св* фракций

и продуктов синтеза АТАЭ 42

2.4. Методика расчета хроматограмм и обработки результатов эксперимента

43

2.4.1. Расчет хроматограмм и обработка результатов опытов при взаимодействии

изоамиленов с метанолом 43

2.4.2. Расчет хроматограмм и обработка результатов опытов при

взаимодействии изопрена с метанолом 44

2.4.3. Расчет хроматограмм и обработка результатов опытов по изучению

реакции взаимодействия пентадиенов-1,3 с метанолом 46

2.4.4. Расчет хроматограмм и обработка результатов опытов при

взаимодействии изогексенов с метанолом 47

2.5. Идентификация продуктов взаимодействия олефинов со спиртами

48

2.5.1.Идентификация продуктов взаимодействия метанола с изоам-

2

ленами и цис-, транс-пентадиенами-1,3 49

2.5.2.Идентификация продуктов взаимодействия метанола с изопреном

и изогексенами 56

**Глава 3. Взаимодействие метанола с изобутиленом и изоамиле-**

**нами** 60

3.1 .Кинетика реакции взаимодействия метанола с изобутиленом 60

3.2. Равновесное состояние реакции синтеза МТБЭ 65

3.3. Равновесное состояние реакции синтеза МТАЭ 67

3.4. Кинетические закономерности взаимодействия изоамиленов с

метанолом 75

**Глава 4. Взаимодействие метанола с нентадиенами-1,3** 87

**Глава 5. Взаимодействие изопрена с метанолом** 94

**Глава 6. Взаимодействие изогексенов и изобутилена с метанолом**

ПО

6.1. Описание предварительных опытов 110

6.2. Изучение термодинамических закономерностей взаимодействия

изогексенов с метанолом 111

6.3. Изучение кинетических закономерностей реакции синтеза

МТГЭ 114

**Глава 7. Технологическое оформление процессов** 119

**Выводы** 126

**Список литературы** 130

**Приложение** 139

3

**Введение**

**Актуальность работы.** Основными источниками сырья для производства

каз^чуков являются С4-С6 углеводородные фракции различного происхождения.

В связи с тем, что для полимеризации используются индивидуальные углеводороды

высокой чистоты, особую важность имеют процессы выделения мономеров

из углеводородных потоков, от технологического оформления которых во

многом зависят технико-экономические показатели всего производства в целом.

На стадии выделения мономеров наряду с обычной ректификацией используются

химические методы (выделение изобутена) и экстрактивная ректификация

(выделение бутадиена-1,3 и 2-метилб5ггадиена-1,3). Выделение экстрактивной

ректификацией изоамиленов и изопрена из смесей углеводородов

С5 с установок пиролиза и двухстадийного дегидрирования изопентана требует

больших материальных и энергетических затрат и сопровождается получением

значительного количества побочных Сз-Сб фракций, которые не находили квалифицированного

применения.

Одним из альтернативных методов разделения смесей С5 углеводородов

может стать получение соответствующих эфиров путем проведения селективного

взаимодействия первичного спирта, в частности метанола, с моно- и диоле-

финами. Данный процесс имеет большой интерес и потому, что ме-

тил-алкиловые и метил-алкениловые эфиры могут самостоятельно использоваться

в качестве товарного продукта - высокооктанового кислородсодержащего

компонента моторных топлив. Для получения высокооктановых кислородсодержащих

компонентов можно использовать побочные С4-С6 фракции, содержащие

изопрен, пиперилены, изоамилены и изогексены, что в свою очередь повысит

эффективность процессов выделения мономеров любым методом.

Целесообразность создания установок синтеза эфиров с использованием

разнообразных фракций С4-С6 углеводородов предопределяет актуальность настоящей

работы.

4

**Цель работы** - исследование механизма, кинетических и термодинамических

закономерностей взаимодействия метанола с моно- и диолефинми С4-С6 в

присутствии макропористых сульфокатионитов как катализаторов, разработка

математических моделей адекватно описывающих протекание основных и побочных

реакций, расчет реакторов синтеза соответствующих эфиров для выбора

оптимальных условий проведения процесса, разработка и реализация процессов

в промышленном масштабе.

**Научная новизна.** Впервые исследованы механизм и кинетические закономерности

протекания основных и побочных реакций, при взаимодействии

метанола с транс-, цис-пентадиенами-1,3 и 2-метилбутадиеном-1,3 в присутствии

макропористых сульфокатионитов как катализаторов в широком интервале

изменения начальных условий. Методами ЯМР и хромато-масспектроскопии

определено строение образующихся эфиров. Разработаны и обоснованы математические

модели, адекватно описывающие протекание реакций, определены

константы скорости и активационные параметры.

Впервые на основе кинетических данных предложен и обоснован новый

механизм образования димеров 2-метилбутадиена-1,3 и транс-,

цис-пентадиенов-1,3, согласно которому лимитирующей стадией является разложение

соответствующих эфиров.

Исследованы термодинамические и кинетические закономерности реакций

изомеризации двойной связи и взаимодействия 2-метилбутена-1 и

2-метилбутена-2 с метанолом. Определены концентрационные константы равновесия

и область начальных концентраций, где они имеют практически постоянные

значения при прочих равных условиях. Разработана математическая модель,

адекватно описывающая протекание реакций для индивидуальных изо-

амиленов и их смесей.

Предложено и обосновано использование математических уравнений

«псевдогомогенного» катализа для описания реакций, протекающих при взаи-

5

модействии метанола с моно- и диолефинами С4-С6 в присутствии макропористых

сульфокатионитов. Данные уравнения были положены в основу расчета реакторов,

получено хорошее соответствие между результатами расчетов и работы

промышленных реакторов.

**Практическая ценность.** Практическим результатом проведенных исследований

явилась разработка технологических схем следующих процессов:

- процесса получения метил-третбутилового эфира, характеризующийся высокой

производительностью, селективностью и незначительным содержанием метанола

в отработанных углеводородах непосредственно после отгонки из реакционной

массы;

- процесса получения метил-третамилового эфира, па основе изопен-

тан-изоамиленовых фракций, содержащих ~ 30 и ~ 90 % мае. изоамиленов;

- процесса одновременного получения метил-третгексилового эфира и гексена-1

полимеризационной чистоты с использованием в качестве исходного сырья гексена-

1 низкой чистоты (содержание основного вещества менее 96 % мае);

- процесса получения высокооктанового кислородсодержащего компонента с

использованием в качестве исходного сырья пиперилен-изопрен—

изоамиленсодержащих Сз-Сб фракций производства изопрена.

Последний процесс успешно реализован в 1997 году в промышленном

масштабе на заводе СК ОАО «Нижнекамскнефтехим». Получаемый продукт,

представляет собой смесь эфиров метанола с изопреном, пипериленами и изо-

амиленами и полностью удовлетворяет требованиям потребителя. Мощность

установки - 20000 тонн в год товарного продукта.

Автор считает приятным долгом выразить глубокую признательность и

благодарность зав. кафедрой «Технология СК», д.т.н., профессору

А.Г.Лиакумовичу за консультации и помощь в обсуждении работы.\_\_

**Выводы.**

1. Исследованы кинетические и термодинамические закономерности реакций

взаимодействия метанола с моно- и диолефинами С4-С6 в присутствии макропористых

сульфокатионитов как катализаторов в широком интервале изменения

температуры и начальных концентраций реагентов.

2. Впервые исследованы механизм и кинетические закономерности основных

и побочных реакций при взаимодействии транс-, цис-пентадиенов-1,3 и

2-метилбутадиена-1,3 с метанолом. На основе кинетических исследований

предложен и обоснован новый механизм образования димеров диеновых углеводородов,

где лимитирующей стадией является разложение соответствующего

эфира. Методами ЯМР и хромато-масспектроскопии определено строение образующихся

основных эфиров.

3. Доказано, что в присутствии макропористых сульфокатионитов как катализаторов

можно использовать математические уравнения гомогенного катализа

для выражения скорости реакций, протекающих при взаимодействии метанола

с **MOHO-** и диолефинами С4-С6. Получены кинетические уравнения, адекватно

описывающие протекание реакций, рассчитаны константы скорости и ак-

тивационные параметры.

4. Рассчитаны концентрационные константы равновесия реакдий синтеза

метил-трет**-С4**-Сб-алкиловых эфиров и показано, что при мольном соотношении

метанол : трет-олефин (0.7-1.1) : 1 в широком интервале изменения начальных

концентраций реагентов значения констант остаются практически постоянными

при прочих равных условиях и могут быть использованы для расчета максимальной

степени превращения реагентов. Рассчитаны температурные зависимости

концентрационных констант равновесия.

5. Разработанные кинетические уравнения реакций использованы при составлении

математических моделей адиабатического и политропического

(трубчатого) реакторов, по которым проведены расчеты и определены оптимальные

параметры технологических процессов, полностью подтвержденные

126

работой промышленных реакторов.

6. На основе проведенных исследований разработаны исходные данные или

технологические регламенты на проектирование следуюш;их промышленных

установок:

- получения метил-третбутилового эфира, характеризуюш:ийся высокой степенью

преврапхепия метанола;

- получения метил-третамилового эфира, с использованием изопен-

тан-изоамиленовых фракций с содержанием ~ 30 % мае. и ~ 90 % мае. изоами-

ленов;

- одновременного получения метил-третгексилового эфира и гексена-1 по-

лимеризационной чистоты;

- получения высокооктановой кислородсодержащей компоненты с использованием

изопрен-пиперилен-изоамиленсодержащей фракции.

Последний процесс мощностью 20000 тонн в год товарного продукта освоен

на заводе СК ОАО «Нижнекамскнефтехим» и имеет высокие технико-

экономические показатели.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих

публикациях:

1. П.П. Капустин, Т.М. Прокудина, В.З. Кузьмин. Каталитическая активность

сульфокатионитов в процессе синтеза метил-трет-бутилового эфира./ Тезисы

докладов УП- всесоюзной конференции "Применение ионообменных материалов

в промышленности и аналитической химии";- Воронеж. 1-4

**ОКТ**.-1991.- с. 83-84.

2. В.З. Кузьмин, П.П. Капустин, Н.И. Ухов. Энергосберегающая технология

получения МТБЭ из С4 - фракции с небольшим содержанием изобутилена./

Тезисы докладов П-ой республиканской конференции по интенсификации нефтехимических

процессов. "Нефтехимия - 92";- Нижнекамск.- 1992.- с. 5.

127

3. П.П. Капустин, В.З. Кузьмин, Г.М. Прокудина. Кинетические закономерности

реакции синтеза метил-трет-амилового эфира в присутствии сульфо-

катионитного катализатора./ Тезисы докладов П-ой республиканской конференции

по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия - 92";-

Нижнекамск.- 1992.- с. 15.

4. H.H. Капустин, Ю.И. Рязанов, В.И. Елизаров, В.З. Кузьмин, Г.З. Саха-

нов. Каталитическая активность сульфокатионитов в реакции синтеза метил-

трет-бутилового эфира./ Межвузовский тематический сборник трудов.-

КГТУ.-"Массобменные процессы и аппараты химической технологии".- Казань.-

1994. - с. 4.

5. Патент 2032657 РФ, М1СИ^ С07С 41/06, 43/04. Способ получения алкил-

трет-бутилового эфира/ П.П. Капустин, В.З. Кузьмин, Н.Е. Харитонов, Л.П.

Шабалина, Т.В. Мастернова, О.Д. Акопов; - № 4952111/04; Заявл. 28.06.91;

Опубл. 10.04.95. Бюл. № 10.

6. Патент 2063397 РФ, МКИ^ С 07С 41/06, 43/04; Способ получения ме-

тил-трет-бутилового эфира. П.П. Капустин, В.З. Кузьмин, Ю.П. Сучков, М.Г.

Макаров;- № 94001094/04; Заявл. 13.01.94;- Опубл. 10.07.96;- Бюл. № 19.

7. П.П. Капустин, Н.И. Ухов, В.З. Кузьмин. Влияние -80зП групп на каталитическую

активность макропористых сульфокатионитов в реакции синтеза

метил-трет-бутилового эфира./ Тез. докл. IV конф. по интенсиф. нефтехим.

процессов.-"Нефтехимия-96".-Нижнекамск,- 1996.- с. 45.

8. П.П. Капустин, В.З. Кузьмин. Равновесное состояние реакции синтеза

МТАЭ./ Тез. докл. IV конф. по интенсиф. нефтехим. процессов.-"Нефтехимия-

96".- Нижнекамск,- 1996. - с. 47.

9. Патент 2116998 РФ, МКИ^ С07С 41/06. Способ получения высокооктановых

кислородсодержащих компонентов бензинов. П.П. Капустин, Г.З. Саха-

нов, В.З. Кузьмин, Л.М. Курочкин, Н.Р. Гильмутдинов, В.П. Погребцов; №

96117512/04 Заявл. 02.09.96; Опубл. 10.08.98; Бюл. № 22.

10. Патент 2121476 РФ, МКИ^ С07С 41/06. Способ получения высокоок-

128

тановых кислородсодержащих компонентов бензинов. П.П. Капустин, Г.З. Са-

хапов, В.З. Кузьмин, Л.М. Курочкин, Н.Р. Гильмутдинов, В.П. Погребцов; №

96117513/04 Заявл. 02.09.96; Опубл. ; Бюл. № 31.

11. Патент 2132358 РФ, МКИ6 С07С 43/04, 41/06. Высокооктановый кислородсодержащий

компонент. П.П. Капустин, Л. М. Курочкин, Н.Р. Гильмутдинов,

В.З. Кузьмин, Р. Г. Гусамов, З.А. Абзалин. №98101293. Заявл. 05.01.98;\_\_