УДК 661.725.4

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА

♦♦♦♦♦

MODERN ASPECTS OF THE PROCESS OF OBTAINING TRIMETHYLCARBINOL

Бариева Райхан Назифовна
кандидат химических наук,
доцент кафедры нефтехимического синтеза,
Нижнекамский химико-технологический институт –
филиал Казанского национального исследовательского
технологического университета
raikhan@mail.ru

Казанцева Ирина Александровна
студентка 2 курса,
Нижнекамский химико-технологический институт –
филиал Казанского национального исследовательского
технологического университета
ir_kaz91@mail.ru

Аннотация. В данной статье рассматриваются современные аспекты процесса получения триметилкарбинола. Предлагается экономическая стратегия замена импортного катализатора на отечественный аналог.

Ключевые слова: триметилкарбинол, катализатор, спирт, гидратация, изобутилен, импортозамещение.

Bariyeva Raykhan Nazifovna
Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department
of Petrochemical Synthesis,
Nizhnekamsk Institute
of Chemical Technology –
branch Kazan National Research
Technological University
raikhan@mail.ru

Kazantseva Irina Alexandrovna
2nd year Student,
Nizhnekamsk Institute
of Chemical Technology –
branch Kazan National Research
Technological University
ir_kaz91@mail.ru

Annotation. This article examines modern aspects of the trimethylcarbinol production process. An economic strategy for replacing imported catalysts with domestically produced ones is proposed.

Keywords: trimethylcarbinol, catalyst, alcohol, hydration, isobutylene, import substitution.

Благодаря широкому спектру применения спирты продолжают вызывать большой интерес в научном сообществе. Наряду с этанолом и метанолом, трет-бутанол остается одним из самых популярных спиртов, используемых как в промышленности, так и в лабораториях.

Триметилкарбинол (ТМК) выступает в качестве основного продукта получения изобутилена, который в дальнейшем поступает на синтез МТБЭ и бутилкаучука.

Триметилкарбинол имеет широкое применение: в качестве присадки к бензину, исходное соединение при синтезе других оксигенатов, для получения трет-бутоксида калия. Помимо промышленного использования, триметилкарбинол охватывает и другие отрасли, не относящиеся к химической промышленности: в лакокрасочной промышленности, для повышения октанового числа бензина и оксигената, в фармацевтической области [1, с. 671].

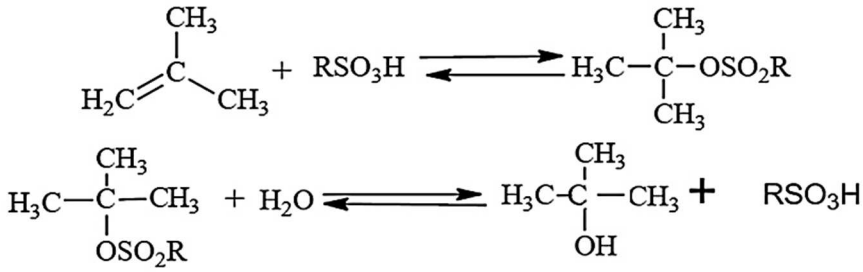
В настоящее время известны два способа получения триметилкарбинола:

1. Гидратация изобутилена на ионно-обменных смолах.
2. Реакция изобутилена с 45 % раствором серной кислоты.

Главным промышленным способом производства изобутилена является его выделение из фракций C_4 термических и каталитических процессов крекинга, пиролиза и дегидрирования углеводородов.

В связи с близостью температур кипения углеводородов C_4 их разделение затруднено. Выделение изобутилена осуществляют либо с помощью серной кислоты, либо гидратацией и дальнейшей дегидратацией на ионообменных смолах [2, с. 2].

Процесс извлечения изобутилена на ионообменных смолахоснованнаспособностиизобутиленавприсутствиисульфокатионита вступать в реакцию с водой с образованием трет-бутилового спирта – триметилкарбинола:



где: RSO_3H – сульфокатионит.

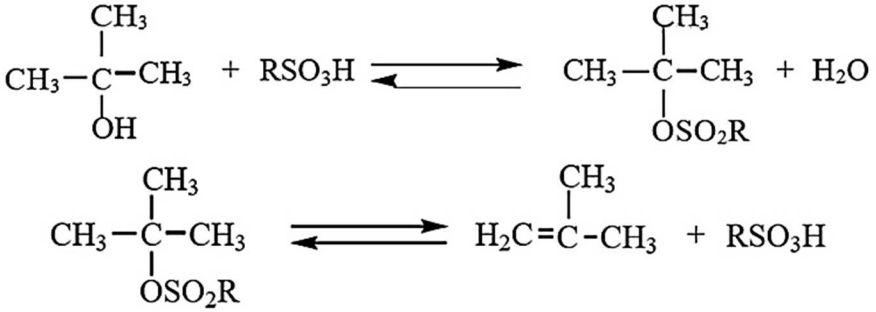
Реакционная способность олефинов к гидратации соответствует аналогичному ряду спиртов по их способности кдегидратации:

Третичный > Вторичный > Первичный

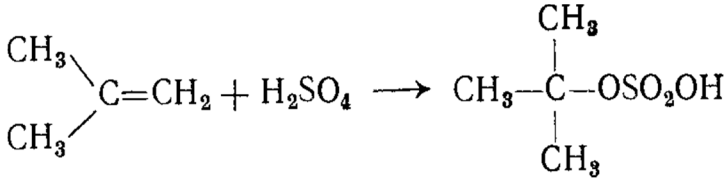
Из таких углеводородов как изобутилен, бутен-2 и бутен-1наиболее реакционноспособным является первый. Поэтому практически только изобутилен вступает во взаимодействие. Полученный триметилкарбинол имеет высокую температуру кипения и его легко отделить от других углеводородов ректификацией.

На следующей стадии дегидратацией триметилкарбинола получают изобутилен. Процесс практически аналогичен процессу гидратации изобутилена, отличием является пониженное давление (1,6 кгс/см^2), чем при дегидратации (17–20 кгс/см^2). Низкое давление позволяет сместить равновесие процесса в сторону образования изобутилена.

Процесс дегидратации триметилкарбинола обратен процессу гидратации и его проводят при температуре 90оС в присутствии сульфокатионита последующему уравнению:

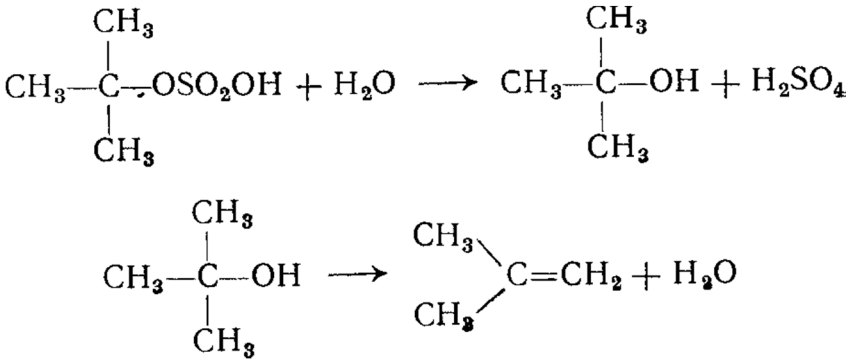


Дегидратацию ведут непрерывно, выводя с реакционной зоны (катализатора) более летучие продукты изобутилен и воду. Катализатор обогревается парами подводимой азеотропной смеси триметилкарбинола и воды. Над реактором находится обратный конденсатор, с помощью которого можно регулировать возврат триметилкарбинола. Выводимый из конденсатора изобутилен отделяется от воды и направляется на получение каучуков [3, с. 59].



При сернокислотном способе выделения изобутилена, его обрабатывают 60–65 % серной кислотой при 35–40 °С с образованием изобутил серной кислоты:

При разбавлении водой изобутил серная кислота легко гидролизуется, образуя триметилкарбинол, который тут же дегидратируется под действием серной кислоты в изобутилен:



В России основной промышленный способ выделения изобутилена из фракций углеводородов С4 основан на гидратации изобутилена в третбутиловый спирт и последующей его дегидратации с применением сульфокатионитных катализаторов.

Гидратацию изобутилена проводят в одном или одновременно в двух, последовательно или параллельно работающих, вертикальных цилиндрических гидраторах в экстракционно-реакционном противоточном режиме при температуре 80–95 °С и давлении 17,5–20,0 кгс/см^2 [4, с. 35].

Принципиальная схема представлена на рисунке 1. Роль катализатора на установке получения триметилкарбинола (ТМК, или трет-бутилового спирта, трет-бутанола) заключается в селективном ускорении реакции дегидратации изобутилена в присутствии воды (синтез) или, чаще, в процессе гидратации изобутилена (получение ТМК).

Основные функции катализатора:

– повышение селективности – препятствует образованию побочных продуктов, таких как димеры изобутилена;

– снижение температуры процесса – позволяет проводить реакцию в более мягких температурных условиях;

– энергосбережение – уменьшает энергозатраты на производство за счет снижения рабочей температуры.

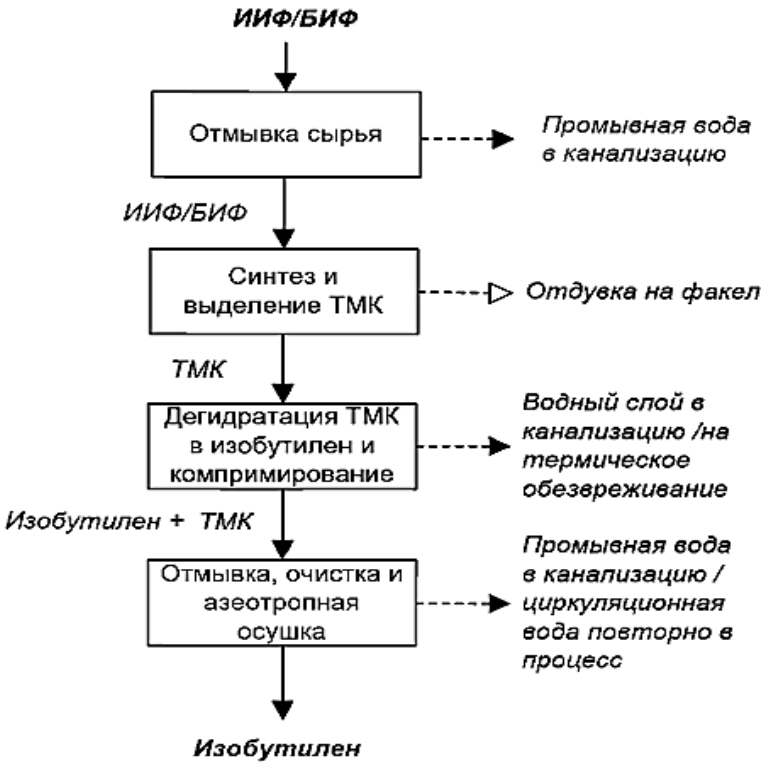


Рисунок 1 – Принципиальная схема процесса концентрирования изобутилена из ИИФ или БИФ фракции через триметилкарбинол [4, с. 36]

Основной проблемой катализаторов, используемых на установках получения триметилкарбинола, является их постепенная дезактивация (снижение активности), что приводит к ряду технологических и экономических сложностей. Дезактивация катализатора происходит из-за загрязнения катализаторов или побочных реакций, требуя замены или регенерации. Побочные реакции могут привести к снижению селективности процесса. Отработанные ионообменные смолы трудно поддаются регенерации, часто требуется их полная замена [5, с. 327].

В таблице 1 приводится сравнительная характеристика катализаторов, используемых в процессе гидратации изобутилена.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика катализаторов, используемых в процессе гидратации изобутилена

Катализатор	Пьюролайт СТ-275	ТОКЕМ-101
Внешний вид	Сферические зерна светло-серого цвета	Сферические зерна от желтого до темно-коричневого цвета
Полная статическая обменная емкость, ммоль/г, не менее	2,6	1,9
Каталитическая активность, % не менее	55	55
Насыпная плотность, г/см^3, не более	0,755–0,790	0,75–0,80
Массовая доля влаги, %, не более	51–59	43–52
Рабочая температура, °С	130	120
Коэффициент однородности (не более)	1,7	1,6

Пьюролайт СТ-275 – это сильнокислотный макропористый катализатор на основе полистирольной матрицы, сшитой дивинилбензолом, в водородной (Н+) форме. Благодаря макропористой структуре катализатор обладает высокой механической прочностью и обеспечивает свободный доступ реагентов к активным сульфогруппам.

Токем – 101 высокоёмкий, сильнокислотный сорбент гелевой структуры с улучшенным гранулометрическим составом по сравнению со стандартным катионитом, что достигается за счёт снижения массовой доли мелкой фракции. Обладает высокой химической стабильностью и механической прочностью. Катионит нерастворим в воде, органических растворителях, растворах кислот и щелочей, является негорючим, невзрывоопасным, невоспламеняющимся продуктом и не оказывает токсического воздействия на организм человека [5, с. 425].

В процессе гидратации изобутилена в присутствии сульфокатионита в небольшом количестве образуются побочные продукты: димеры изобутилена, эфиры, вторичный бутиловый спирт.

Образование димеров можно сократить, увеличивая соотношение водной фазы и углеводородов, а также уменьшая температуру реакции.

Также на срок службы катализатора влияет чистота сырья и воды. Наличие в них солей органических кислот, карбонильных и азотистых соединений, ионов металлов (Fe, Na и др.) приводит к «отравлению» катализатора [6, с. 245].

Проведя анализ существующих ионно-обменных смол, предлагается произвести замену импортного катализатора Пьюролайт СТ-275 на отечественный катализатор ТОКЕМ – 101.

Таким образом, процесс гидратации изобутан-изобутиленовых фракций на ионно-обменных смолах не теряет своей актуальности и пользуется большим спросом среди предприятий промышленного типа.

Предложенная замена катализатора позволяет решить проблему импортозамещения, тем самым снизить себестоимость единицы продукции, что может привести к экономии от снижения себестоимости продукции.

Литература

1. Шаронов К.Г. Извлечение изобутилена из промышленных бутан-бутиленовых фракций / К.Г. Шаронов, А.М. Рожнов // Журнал прикладной химии. – 2001. – № 4. – С. 670–674.
2. Шаронов К.Г. Способ выделения изобутилена / К.Г. Шаронов, А.М. Рожнов // Заявка № 96111390/04. Россия.
3. Производство основных органических химических веществ // Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 18-2019. – М. : Бюро НДТ, 2019. – С. 58–72.
4. Гулиянц С.Т. Получение изобутилена каталитическим разложением метил-трет-бутилового эфира / С.Т. Гулиянц, И.В. Александрова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 7. – С. 33–37.
5. Петров А.А. Органическая химия : учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб. : Химия, 2002. – 624 с.
6. Огородников С.К. Производство изопрена / С.К. Огородников, Г.С. Идлис. – Л. : Химия, 1973. – 296 с.

References

1. Sharonov K.G. Extraction of isobutylene from industrial butane-butylene fractions / K.G. Sharonov, A.M. Rozhnov // Journal of Applied Chemistry. – 2001. – № 4. – P. 670–674.
2. Sharonov K.G. Method of isolating isobutylene / K.G. Sharonov, A.M. Rozhnov // Application № 96111390/04. Russia.
3. Production of basic organic chemicals // Information and technical handbook on the best available technologies ITS 18-2019. – M. : Bureau of NDT, 2019. – P. 58–72.
4. Guliyants S.T. Production of isobutylene by catalytic decomposition of methyl tert-butyl ether / S.T. Guliyants, I.V. Alexandrova // Oil refining and petrochemistry. – 2008. – № 7. – P. 33–37.
5. Petrov A.A. Organic chemistry : a textbook for universities / A.A. Petrov, H.V. Balyan, A.T. Troshchenko. – SPb. : Khimiya Publ., 2002. – 624 p.
6. Ogorodnikov S.K. Isoprene production / S.K. Ogorodnikov, G.S. Idlis. – L. : Khimiya Publ., 1973. – 296 p.