

ТЕХНОЛОГІЯ ПРОДУКТІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

УДК 541.128.13

О.Е. Барановська, В.М. Жизневський

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

АЛКІЛЮВАННЯ ЕТАНОЛУ ІЗОБУТИЛЕНОМ

© Барановська О.Е., Жизневський В.М., 2002

Досліджено одержання трет-бутилетилового етеру взаємодією етанолу та ізо-бутилену в присутності катіонітів як каталізаторів.

It was investigated the obtaining of the tert-butylethyl ether by interaction of ethanol with isobutylene at the present of the kationit as katalyst.

При залученні високооктанових кисневмісних компонентів (оксигенатів) істотно підвищується детонаційна стійкість автомобільних бензинів і знижується кількість шкідливих викидів – оксиду вуглецю і фотохімічного смогу. Найпоширенішими оксигенатами є спирти (метиловий, етиловий, *трет*-бутиловий ТБС) і етери: *трет*-бутилметиловий (ТБМЕ), *трет*-бутилетиловий (ТБЕЕ), *трет*-амілметиловий (ТАМЕ) і діізопропіловий (ДІПЕ). Вміст оксиду вуглецю у відпрацьованих газах при додаванні в бензини оксигенатів (12 % ТБМЕ і 17 % ДІПЕ) знижується, відповідно, на 30 і більше як на 50 % [1].

В економічно розвинених країнах вважається доцільним використання до 25 % природовідновлювальних технологій. Перспективним є використання етанолу, одержаного при переробці відходів кукурудзи, буряка, цукрової тростини і т.д., як альтернативного автомобільного палива (або як його складової частини), а також для синтезу екологічно чистого, найстійкішого високооктанового компонента автомобільних бензинів – ТБЕЕ. Цей етер порівняно із ТБМЕ має ряд переваг: тиск його насиченої пари нижчий, а октанове число вище. Однак вміст кисню в ньому менший, а вартість вища.

Сировиною для одержання ТБМЕ і ТАМЕ є фракції C₄ і C₅ піролізу і каталітичного крекінгу. Збільшення попиту на ці етери зумовило пошук нових джерел ізоолефінів. За кордоном розробляються методи виробництва ізобутилену з природного і супутного газів, з газів переробки нафти через стадії ізомеризації *n*-бутану і дегідрування ізобутану, а також “скелетну” ізомеризацію *n*-бутенів фракції C₄ каталітичного крекінгу і піролізу. ТБМЕ або ТБЕЕ одержують взаємодією алканолу з ізобутиленом [2], що міститься в кількості 5–95 % в суміші з вуглеводнями C₄, а також C₃ і води, при температурі 313–353 К катіоніті КІФ [3]. Використання вітчизняних катіонітів для згаданої реакції практично не описане.

Взаємодія ізобутилену чи ізоамілену з метанолом здійснюється з високою селективністю при використанні фракції вуглеводнів C₄. З метанолом взаємодіє лише ізобутилен, в той час, коли решта *n*-бутенів-2 і бутенів використовують для одержання бутену-1. Присутність домішок дієнів, ацетиленових вуглеводнів і карбонільних сполук призводить до дезактивації каталізаторів при подальшій переробці цієї суміші. Для видалення усіх домішок необхідна спеціальна стадія

гідрування. ТБЕЕ характеризується дещо вищим октановим числом, ніж ТБМЕ, тому доцільніше використовувати фракцію С₄ для виготовлення ЕТБЕ.

Для виробництва ТБЕЕ може використовуватися і технічний етанол, який містить 4,5–8 % води. Кращий є зневоднений етанол (не більше ніж 0,5 % води), бо її присутність сприяє утворенню ТБС (5–15 %) і зниженню швидкості основної реакції синтезу ТБЕЕ через часткове екранування активних центрів каталізатора, який сорбує воду. ТБС також є високооктановим компонентом і його наявність в ТБЕЕ допустима.

Як каталізатори алкілювання етанолу ізобутиленом ми дослідили катіоніти марок КУ 1, КУ 2x2, КУ КУ 2x8, КУ23x8, Ostion KS, КРС бп, які заздалегідь переводили у водневу форму і сушать при 363 К до постійної маси з метою усунення вологи з поверхні каталізатора, щоб запобігти утворенню побічного продукту – ТБС [4]. Одержання ТБЕЕ взаємодією ізобутилену і етанолу досліджували на імпульсній установці. Підготовлений каталізатор поміщали у проточну реакційну колонку, вивчаючи потім вплив часу контакту та температури здійснення реакції на ступінь конверсії реагентів та селективність процесу. Ізобутилен із балону подається в термостатований випарник етанолу. Далі реагенти надходять у термостатований реактор, який є колонкою, яка заповнена каталізатором. Витрата ізобутилену та спирту контролюється витратоміром. Проїшовши дозатор, продукти реакції аналізуються в хроматографічній колонці.

Перебіг взаємодії метанолу із ізобутиленом досліджували при температурах 323, 333, 343, 353, 363 К та часі контакту 6,6 с; 13,2 с; 19,7 с; 26,9 с. Зміну часу контакту досягали використанням різної кількості каталізатора. Молярне співвідношення реагентів ізобутилену та метанолу дорівнювало 1:1. Внаслідок проведених досліджень приєднання етанолу до ізобутилену встановлено, що збільшення температури проведення реакції практично в усіх випадках сприяє зменшенню ступеня конверсії реагентів, як і треба було очікувати для рівноважної екзотермічної реакції.

При використанні катіоніту КУ 1 як каталізатора синтезу ТБЕЕ збільшення часу контакту з 6,6 с до 13,2 с сприяє зростанню ступеня конверсії реагентів. Ступінь перетворення ізобутилену зростає на 5–10 %, а етанолу – 10 %. Хоч ступінь перетворення високий, однак поряд з утворенням ТБЕЕ спостерігається значне утворення ТБС в доволі великих кількостях: селективність за етером не перевищує 65 %. Зростання температури реакції також зменшує ступінь конверсії етилового спирту як при одному, так і при іншому часі контакту. При 6,6 с він плавно спадає, а при 13,2 с вже при 323 К ступінь перетворення етанолу досягає 95–96 % і залишається на цьому рівні при температурах 333, 343, 353 К. Щодо селективності, то при більшому часі контакту вона є оптимальною при 353 К. Збільшення часу контакту хоч і спричиняє зростання ступеня перетворення реагентів, але селективність процесу погіршується – збільшується кількість утвореного ТБС у реакційній суміші. Ступінь конверсії етанолу у переважній більшості випадків значно перевищує ступінь перетворення ізобутилену. Цілком ймовірно, що таке явище зумовлене адсорбційними явищами алкоголю катіонітом, очевидно, внаслідок утворення водневих зв'язків між Н⁺ йонами катіоніту та киснем алканолу.

Одержані результати дослідження алкілювання етанолу ізобутиленом з метою одержання ТБЕЕ в присутності різних катіонітів свідчать про те, що найкращими каталізаторами виявилися катіоніти марок КУ 2x2, КУ 2x8 і КУ 23x8 (див. таблицю). При доволі високому ступені перетворення реагентів досягається 88–99 % селективності. Оптимальні температури процесу 343–363 К і час контакту – 6,6 і 13,2 с. Дещо гірші каталізатори катіоніти марок КУ 1 та КРС бп за досліджених умов.

Алкілювання етанолу ізобутиленом

Каталізатор	Час контакту, с	Температура, К	Ступінь конверсії, %		Селективність утворення ТБЕЕ, %
			ізо-С ₄ Н ₈	С ₂ Н ₅ ОН	
КУ 1	13,2	353	95,5	86,2	65,0
КУ 2x2	6,6	353	86,3	76,2	99,0
КУ 2x8	13,2	363	75,2	79,9	87,9
КУ 23x8	26,3	363	78,6	72,0	93,3
КРС 6п	26,3	343	83,1	90,8	69,6
Ostion KS	26,3	343	30,1	45,0	90,1

Збільшення кількості застосованого катіоніту або відповідно часу контакту для синтезу ТБЕЕ в будь-якому випадку сприяє підвищенню ступеня конверсії етанолу та ізобутилену, але не завжди відбувається збільшення селективності утворення етеру. Аналіз зміни селективності одержання ТБЕЕ алкілюванням етанолу ізобутиленом свідчить про те, що поряд з етером утворюється ТБС, що пов'язане, в першу чергу, з наявністю в спирті води. Незважаючи на те, що застосовані катіоніти заздалегідь висушувалися до постійної маси, ТБС утворювався в доволі великих кількостях. Внаслідок цього селективність утворення етеру на різних контактах є різною і залежить від природи контакту, а також від температури проведення реакції і часу контакту.

1. Азев В.С., Лебедев С.Р., Митусова Т.Н., Емельянов В.Е. Улучшение качества автомобильных бензинов и дизельных топлив // *Химия и технология топлив и масел.* – 1998. – № 5. – С. 5–8. 2. Заявка № 3511399 ФРН. Verfahren zur Herstellung von tert-Butanol und gegebenenfalls Methyl-tert-Butylether und/oder Ethyl-tert-Butyl-ether / BASF AG. // *Химия: РЖ.* – 1987. 9Н21П. – Оубл. 29.03.83. 3. Павлов С.Ю., Горшаков В.А., Карпов И.П. и др. Получение этил-трет-бутилового эфира // *Химическая промышленность.* – 1991. – № 9. – С. 523–524. 4. Барановська О., Дідик О., Жизневський В., Мокрий Є., Колодій І. Екологічно чисті компоненти бензинів // *Тези доп. VI Міжнар. конф. "Нафта і газ України 2000".* – Івано-Франківськ, 2000. – С. 159–160.