

УДК 637.002.095

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ
ЭТАНОЛА ИЗОБУТИЛЕНОМН.Ю.ЗЕЙНАЛОВ, М.А.ДЖАВАДОВ
Бакинский Государственный Университет
Cavadov misir @ mail.ru.

Изучена реакция алкилирования этанола изобутиленом в жидкой фазе на модифицированном платинсодержащем алюмосиликатном катализаторе нового типа. Определены ключевые термодинамические показатели процесса и основные закономерности синтеза в интервале температур 298–373 К и давления 0.2 – 1.2 МПа.

Ключевые слова: процесс алкилирования, критерия «студент», выход продукта, октановое число

Проблема получения высокооктановых моторных топлив из нефтяного сырья решается несколькими путями: изомеризацией n – алканов C₆–C₈, риформингом углеводородов в ароматические соединения (не более 1%, т.к. его наличие ведет к образованию сильнейшего канцерогена) и добавками к топливу таких кислородсодержащих соединений, как предпочтительно простых третичных эфиров в количестве, обеспечивающие содержание связанного кислорода не ниже 2 -3 мас.%.

Присутствие таких оксигенатов повышает антидетонационную стойкость бензина, увеличивает полноту его сгорания и снижает содержание оксидов углерода и азота в выхлопных газах [1; 2]. Одним из таких оксигенатов является этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ). Его химические свойства и физико-химические показатели типичны для этого класса соединений, но в отличие от многих других простых эфиров он не образует пероксидных соединений, что значительно повышает безопасность его хранения и использования.

Сущность процесса получения ЭТБЭ, используемых в качестве высокооктанового кислородсодержащего компонента автобензина, заключается в осуществлении реакции алкилирования этанола изобутиленом:



Целевой продукт процесса – ЭТБЭ имеет следующие свойства [2; 3]:

Плотность, ρ ₂₀ , г/см ³	0.7302
Температура, °С	
кипения.....	73.0
замерзания	94.0

Теплота испарения, кДж/кг.....361.2

Октановое число:

исследовательский метод.....115–118

моторный метод.....95–101.

Важной характеристикой изучения основных закономерностей процесса получения ЭТБЭ, является определения термодинамических оптимальных условий синтеза.

Была поставлена задача применять термодинамический анализ синтеза ЭТБЭ на базе изобутан – изобутиленовой смеси и технического этанола в присутствии модифицированного алюмосиликатного катализатора (0.3%Pt·[ZSM]·H⁺) нового типа.

На основе литературных [3; 4] и экспериментальных данных по теплоемкостям ЭТБЭ, полученных с помощью вакуумного адиабатического калориметра, нами были рассчитаны энтальпии образования и энтропии ЭТБЭ в интервале температур 298-373 К и давлений 0,2-1,2 МПа.

В ходе расчета нами использовано известное уравнение $\Delta G_{т.р} = \Delta P_{т.р} - T\Delta S$ (1) с функциями $\Delta H_{т.р.}$ и $\Delta S_{т.р.}$.

$$\begin{cases} \Delta H(T, P) = \Delta H_{298} + \int_{P_0}^P \frac{\Delta H}{\Delta P} T dP + \int_{298}^T C_p(P, T) dT \\ \Delta S(T, P) = \Delta S_{298} + \int_{P_0}^P \frac{\Delta S}{\Delta P} T dP + \int_{298}^T C_p(P, T) dT \end{cases} \quad (2)$$

При вычислении уравнения (2) использовалась зависимость, имеющая вид, $C_p = a + bT + cT^2$ (3) с помощью методов наименьших квадратов и последовательных приближений. Результаты влияния давления и температуры на термодинамические показатели ЭТБЭ представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Расчетные значения энтальпии и энтропии ЭТБЭ
от давления и температуры**

Параметры T(К); P (МПа)	ΔH , кДж /моль	ΔS , Дж /моль·К
298; 0,2	33,20	286,4
298; 0,6	34,42	302,6
298 ; 1,2	36,21	334,2
323; 0,6	30,18	266,4
323; 1,2	32,80	272,8
373; 0,6	18,48	196,8
373; 1,2	28,64	234,4

Используя полученные данные с помощью законов химической термодинамики рассчитана свободная энергия процесса алкилирования этанола изобутиленом при широком диапазоне технологических параметров. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Зависимость свободных энергий (ΔG , кДж. Моль⁻¹) синтеза
ЭТБЭ от температуры и давления**

Давление, МПа	Температура T, К		
	298	323	373
0,2	- 110,4	- 130,0	- 84,4
0,6	- 416,2	- 428,4	- 308,2
1,2	- 430,2	- 446,3	- 312,0

Как видно из таблицы 2, при алкилировании этанола изобутиленом с увеличением температуры реакции до 323 К величина свободной энергии процесса понижается. Значения свободных энергий начиная с 373 К относительно увеличиваются. Это связано с увеличением скорости обратных процессов и уменьшением выхода третичных эфиров. При увеличении температуры реакции от 298 до 323 К относительно снижается значение свободной энергии. Это обуславливается увеличением равновесного выхода этил – трет – бутилового эфира.

Результаты исследований показывают, что при одной и той же температуре с увеличением давления процесса с 0,2 до 0,6 МПа наблюдается понижение значения свободной энергии процесса и дальнейшее увеличение давления процесса незначительно оказывает влияние на значения свободной энергии процесса.

Таким образом, термодинамическое исследование процесса алкилирования этанола изобутиленом позволило сделать вывод, что область температуры ~ 298–323 К и давление процесса ~ 0,5–0,6 МПа является термодинамически оптимальным условием синтеза ЭТБЭ. Изучалось влияние продолжительности реакции, температуры и мольного отношения этанола и изобутилена на процесс и на свойства полученных продуктов.

Результаты исследования показали, что изменение мольного соотношения этанола к изобутилену от 1:1 до 6:1 приводит к некоторому повышению выхода этил-трет-бутилового эфира и начиная с соотношения 3:1 увеличение концентрации этанола в системе незначительно влияет на выход ЭТБЭ. При этом октановое число продуктов увеличивается от 101 до 118 и при изменении соотношения от 4:1 до 6:1 наблюдается относительное уменьшение до 98–101 (рис. 1).

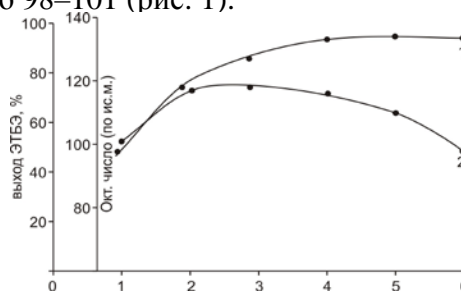


Рис. 1. Зависимость выхода этил – трет – бутилового эфира и октанового числа от мольного соотношения этанола к изобутилену. 1 – выход ЭТБЭ; 2 - октан число продукта по исследовательскому методу. Условия: $T_p=298$ К. $P=0.6$ МПа

Как видно из экспериментальных исследований, соотношение этанол: изобутилен является одним из важнейших параметров алкилирования. Избыток этанола интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции алкилирования.

Чрезмерное повышение этого соотношения уменьшает октановые числа продуктов и повышает капитальные затраты, поэтому поддерживать его выше 3:1 нецелесообразно.

Влияние температуры на процесс алкилирования изучалось в интервале 273–373 К. при мольном соотношении этанол: изобутилен 3:1 и продолжительности 60 мин., объемная скорость подачи изобутан – изобутовой фракции составляла 1,0-1,2 ч⁻¹. Выявлено, что повышение температуры приводит к увеличению конверсии изобутилена. Однако повышение температуры выше 353 К интенсифицирует побочные реакции деструктивного алкилирования, димеризации изобутилена, чем целевую реакцию. При этом уменьшается содержание этил – трет - бутилового эфира, снижается избирательность реакций о-алкилирования и уменьшается октановое число продукта (рис. 2).

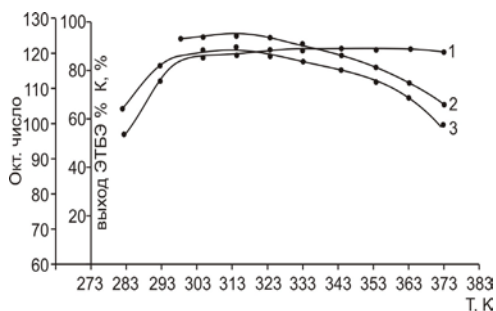


Рис. 2. Зависимость конверсии изобутилена, выхода ЭТБЭ и октанового числа продукта от температуры о-алкилирования этанола изобутиленом.
Условия: мольное соотношение этанол: изобутилен - 3:1, $\tau=60$ мин, $\nu_{c4}=1,2$ ч⁻¹,
1 – конверсия изобутилена, 2 – выход ЭТБЭ, 3 – октановое число.

Анализ экспериментальных данных показывает, что аналогичные закономерности наблюдаются при изучении влияния продолжительности на конверсию этанола. Исходная смесь реагентов в течение 60 – 70 минут практически полностью превращается в алкилат (рис. 3).

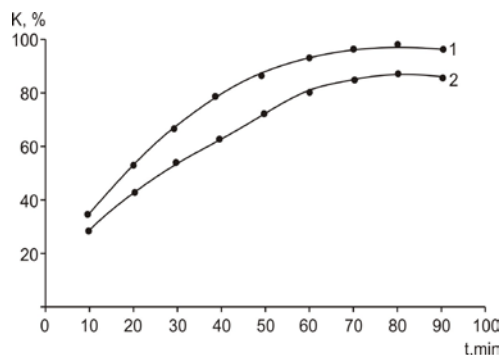


Рис. 3. Зависимость конверсии изобутилен и этанола от времени контакта реакции $T_p=298$ К; мольное соотношения этанол: изобутилен - 3:1, 1 – конверсия изобутилена, 2 – конверсия этанола.

Анализ данных по влиянию продолжительности реакции на физико-химические свойства продуктов алкилирования, полученных при постоянной температуре и мольное соотношение этанола к изобутилену показывает, что с увеличением продолжительности реакции до 60 минут октановое число продуктов увеличивается до 118 и дальнейшее увеличение продолжительности оказывает незначительное влияние на октановое число. При этом несколько снижает плотность (ρ_{20}) и температуру кипения (T_k) продукта (Таблица 3).

Таблица 3

Физико – химические свойства продуктов о-алкилирования этанола изобутиленом, полученных при различной продолжительности реакции. $T_p=298$ К; моль C_2H_5OH / моль $C_4H_8=3:1$.

Продолжительность реакции, мин	Плотность, (ρ_{20}) г/см ³	Температура, °С		Октановое число	
		кипения	замерзания	исс.метод	мотор.мет
20	0,7812	78,2	– 114,2	88	76
30	0,7605	77,0	– 114,0	94	83
40	0,7415	75,4	– 106,0	102	87
50	0,7301	73,2	– 95,2	116	98
60	0,7302	73,0	– 94,0	118	101
70	0,7304	73,0	– 94,0	118	101
80	0,7401	73,8	– 92,6	116	98
90	0,7403	74,0	– 92,0	117	98

Установлено, что важными оперативными параметрами, влияющими на выход и качество ЭТБЭ являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья или времени контакта реакции и соотношение этанол: изобутилен. Закономерность влияния этих параметров на процесс алкилирования этанола изобутиленом показывает, что нижеприведенные значения параметров, в присутствии предложенного катализатора Pt[ZSM] [H⁺] является экспериментально оптимальным для синтеза ЭТБЭ.

Температура в зоне реакции, К	298–323
Объемная скорость подачи фр.С ₄ .ч ⁻¹	1,0–1,2
Давление, МПа	0,5–0,6
Мольное соотношение этанол: изобутилен	3:1

Полученные результаты являются практически идентичными результатами термодинамических расчетов для реакции о-алкилирования этанола изобутиленом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов А.М. Присадки к топливам // Химия и технология топлив и масел. 2007, №2, с. 47-55.
2. Зейналов Н.Ю. и др. Новый метод получения алкил-трет-бутиловых эфиров / Химич. Проблемы. 2008, №1, с. 144.
3. Красных Е.Л. и др. Особенности синтеза некоторых алкил-трет-алкиловых эфиров и их термодинамические свойства / Нефтехимия 2005, т.45, №2, с. 11.

4. Зейналов Н.Ю. и др. Усовершенствованный экологически чистый способ получения ЭТБЭ / Материалы Всеросс. Международ. «Экологическ». Конференции, М.: 18-22 апреля 2011, с. 159.

ETANOLUN i – BUTİLENLƏ ALKİLLƏŞMƏSİ PROSESİNİN ARAŞDIRILMASI

N.Y.ZEYNALOV, M.Ə.CAVADOV

XÜLASƏ

Yeni tipli modifikasiya olunmuş platinsaxlayan alümosilikat katalizatoru iştirakında etanolun i-butilenlə alkilləşməsi reaksiyası öyrənilmişdir. Geniş temperatur (293 – 373 K) və təzyiq (0.2 – 1.2 MPa) intervalında prosesin ilkin termodinamik göstəriciləri və əsas qanunauyğunluqları aşkarlanıb.

Açar sözlər: alkilləşmə prosesi, «student» kriteriyası, məhsulun çıxımı, oktan ədədi

THE PROCESS OF ALCYLATION OF ETHANOL BY i – BUTHEN

N.Y.ZEYNALOV, M.A.JAVADOV

SUMMARY

The alcylation reaction of ethanol with isobutylene in the liquid phase on a modified platinumcontaining aluminosilicate catalyst of a new type has been studied. Key thermodynamic parameters of the process and the basic regularity of the synthesis in the temperature interval of 298–373 K and 0.2–1.2 MPa pressure have been established.

Key words: the alkylation process, student test, output of product, octane number

Поступило в редакцию: 05.01.2013 г.

Подписано к печати: 06.03.2013 г.