

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА МЕТАНОЛОМ

Р.М.МУСТАФАЕВА
ОАО НПЦ «Олефин», Азербайджан
renkovsky@mail.ru

Изучено влияние условий реакций (p, t, V) и мольного отношения сырья к инертному газу на показатели процесса

Выявлено, что повышение температуры реакции с 350 до 425⁰С, а давление с 0,1 до 1,0 МПа способствует увеличению селективности образования целевых продуктов.

Установлено, что при увеличении мольного отношения толуола к метанолу в сырьевой смеси, селективность образования целевых продуктов повышается, однако при этом наблюдается уменьшение конверсии толуола.

Возрастающая потребность химической, нефтехимической и других промышленности в ароматических углеводородах делает актуальной задачу расширения их ресурсов за счет вовлечения в переработку нетрадиционных способов, а также дешевых и доступных видов сырья. С этой точки зрения представляет интерес алкилирование толуола метанолом с целью получения ксилолов с повышенным содержанием п-ксилола, стирола и этилбензола, а также алкилирование п-ксилола метанолом, с целью получения п-винилтолуола /1-4/

Целью данной работы явилось изучение кинетических закономерностей и выбор оптимальных условий процесса алкилирования толуола метанолом.

Результаты и их обсуждение

Варьирование температуры процесса алкилирования толуола метанолом на RbNaX катализаторе от 350⁰С до 425⁰С показало, что повышение температуры от 350⁰С до 425⁰С способствует увеличению селективности образования целевых продуктов и конверсии толуола. Дальнейшее повышение температуры от 425⁰С до 475⁰С, хотя и способствует увеличению выхода этилбензола и конверсии толуола, но существенно снижает образование стирола (табл.1). Сопоставляя полученные результаты с термодинамическими показателями, уменьшение образования стирола можно объяснить большей вероятностью разложения метанола и формальдегида при высоких температурах и окиси углерода в диметилловый эфир и водород, активно гидрирующий образующийся стирол в условиях процесса.

Таблица 1

Влияние температуры реакции, давления системы и объемной скорости сырья на показатели процесса алкилирования толуола метанолом

Показатели	Мольное отношение						
	Толуол:метанол			Сырье:газ			
	3:1	1:1	1:3	1:5	1:2	1:1	2:1
	(мольн.отн. сырье:газ=1:4)			(мольн.отн. толуол:метанол=1:1)			
Селективность образования, % мольн.							
бензола+легкие у/в	-	0,5	-	0,5	0,5	-	2,8
этилбензола	64,8	63,0	60,0	63,7	58,1	54,8	58,6
стирола	21,4	21,9	25,8	21,9	26,4	28,5	26,1
ксилолов	-	1,5	-	1,5	2,6	2,4	1,1
аром. С ₉	-	-	-	-	-	-	-
этилбензола/стирола	86,4	85,6	85,2	85,6	84,5	83,3	84,8
Конверсия толуола, %	10,9	20,0	15,8	20,9	20,6	11,1	6,8

Далее исследовалось влияние мольного отношения исходных реагентов (табл.2).

Таблица 2

Влияние некоторых технологических параметров на показатели процесса

Показатели	Температура, °С			Давление, МПа			Объемная скорость подачи сырья, час ⁻¹		
	350	425	475	атм.	1,0	3,0	1	2	3
	(P=атм., V=2 час ⁻¹)			(T=425°С, V=2 час ⁻¹)			(T=425°С, P=атм.)		
Селективность образования, % мольн.									
бензола+легкие у/в	39,7	-	1,5	0,9	10,5	6,8	0,9	-	-
этилбензола	25,7	63,7	64,0	63,7	70,2	73,8	58,2	63,7	56,6
стирола	34,8	22,0	16,0	29,0	11,20	12,2	27,3	22,0	26,8
ксилолов	-	1,5	1,8	1,5	1,1	2,3	2,6	1,5	2,0
аром. С ₉	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-
этилбензола/стирола	60,5	85,7	80,0	85,7	81,4	85,5	86,5	85,7	85,4
Конверсия толуола, %	5,0	20,0	25,0	20,0	15,5	8,3	20,0	20,0	15,6

При увеличении мольного отношения толуола к метанолу в сырьевой смеси от 1:1 до 3:1, селективность образования целевых продуктов повышается, однако при этом наблюдается уменьшение конверсии толуола. Более благоприятные условия создаются при увеличении мольного отношения метанола к толуолу (3:1), при этом наблюдается повышение селективности образования стирола к конверсии толуола при сохранении суммарной селективности по целевым продуктам.

Существенное влияние на процесс алкилирования толуола метанолом оказывает изменение мольного отношения сырья к инертному газу (табл.2). При уменьшении отношения газа к сырью от 5:1 до 2:1 наблюдается увеличение селективности образования стирола при сохранении суммарной селективности

по целевым продуктам (этилбензолу и стиролу) и незначительное уменьшение конверсии толуола. По-видимому, разбавление сырья газовым потоком – азота несколько влияет на направление процесса.

Изучение влияния давления на процесс проводилось в интервале от 0 до 5,0 МПа.

Увеличение давления от атмосферного до 1,0 МПа способствовало увеличению селективности образования целевых продуктов, однако значительно понизило конверсию толуола (табл.1). При дальнейшем увеличении от 1,0 до 3,0 МПа наблюдается также повышение селективности по целевым продуктам, но конверсия толуола уменьшается почти в два раза. По-видимому, хотя давление, создаваемое в реакционной зоне, препятствует разложению метанола, что способствует повышению селективности образования стирола, но необходимая конверсия толуола не достигается при повышенных давлениях.

По результатам проведенных исследований были выбраны оптимальные условия проведения процессов конденсации толуола метанолом с целью получения стирола + этилбензола:

Температура - 425°C

Объемная скорость подачи сырья - 2 час⁻¹

Давление – атмосферное

Мольное отношение – толуол:метанол = 1:1

Сырье: инертный газ = 1:2.

При выбранных оптимальных условиях были проведены многочасовые испытания и многократная регенерация катализатора синтезированного по нашей методике /5/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дадашев Б.А., Сарыджанов А.А., Агаева С.Б. Ароматизация нефтяных газов на модифицированных цеолитсодержащих катализаторов // Азерб.нефт.хоз-во, 1994, №11-12.
2. Исаков Я.И., Миначев Х.М. Новые возможности использования цеолитных материалов в катализе // Нефтехимия, 1990, т.30, №3, с.303.
3. Уно Карзуно. Технология производства метанола в крупных масштабах // Petrotech, 2005, №6, т.28, с.390-398.
4. Астановский Д.Л. Высокоэффективное производство метанола // Газовая промышленность, 2006, №6, с.22-25.
5. Салаева З.Ч., Мамедбеков С.М., Мустафаева Р.М. Синтез и исследование цеолитсодержащих катализаторов процесса получения стирола и этилбензола алкилированием толуола метанолом. // Мат-лы VI Бакинской междн.конф. 2005, с.129.

TOLUOLUN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏ PROSESİNİN OPTİMAL ŞƏRAİTİNİN SEÇİLMƏSİ VƏ KİNETİK QANUNAUYGUNLUQLARININ TƏDQIQI

R.M. MUSTAFAYEVA

XÜLASƏ

Reaksiya şəraitinin (P, t, V) və xammalın təsirsiz qaza olan mol nisbətinin prosesin göstəricilərinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən olmuşdur ki, temperaturun 350⁰-dən 425⁰C-yə qədər, təzyiqin isə 0,1-dən 1,0-ə MPa-la qədər yüksəlməsi məqsədli məhsulların əmələgəlmə

selektivliyinin artmasına səbəb olur. Müəyyən olunmuşdur ki, toluolun metanola olan mol nisbətinin artması məqsədli məhsulların əmələgəlmə selektivliyi ilə yanaşı toluolun konversiyasını da aşağı salır.

INVESTIGATION OF KINETIC REGULARITIES AND SELECTION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR TOLUENE ALKYLATION BY METHANOL

R.M.MUSTAFAYEVA

SUMMARY

The paper studies the effect of reaction conditions (P, t, V) and raw material – inert gas molar ratio on the indicators of the process. It is established, that the increase in the reaction temperature from 350 up to 425⁰C and pressure from 0,1 up to 1,0 MPa conditions the increase of formation selectivity of main products. It was established, that by the increase of molar ratio of toluene to methanol in raw mixture the selectivity formation of main products increases as well, however a decrease in toluene conversion is observed.