

УДК 66.091.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОМ
СИНТЕЗЕ ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА,
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ ОАО «ГАЗПРОМ НЕФТЕХИМ
САЛАВАТ»**

**RESEARCHING OF EFFICIENCY OF ZEOLITE CONTAINING
CATALYSTS AND THEIR APPLICATION IN INDUSTRIAL
SYNTHESIS OF ETHYL TERTIARY BUTYL ETHER IN THE
CONTEMPORARY CONTEXT OF JSC "GAZPROM NEFTEKHIM
SALAVAT"**

Падалко М.А., Спащенко А.Ю.,
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический
университет», г. Уфа, Российская Федерация
ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»,
г. Салават, Российская Федерация

M.A. Padalko, A.Yu. Spaschenko,
FSBEI NPE "Ufa State Petroleum Technological University",
Ufa, the Russian Federation
Ltd "Scientific and Technical Center Salavatnefeorgsintez",
Salavat, the Russian Federation
e-mail: maxim.padalko@mail.ru

Аннотация. В данной статье исследовался процесс получения октаноповышающей добавки для бензина путем синтеза на цеолитсодержащем катализаторе технического этанола с изобутиленом, содержащимся в товарной бутилен-бутадиеновой фракции, вырабатываемой на ОАО «Газпром нефтехим Салават». Рассматриваемый

процесс синтеза протекает в присутствии гетерогенных катализаторов, поэтому для реализации данного исследования была использована лабораторная установка, которая позволяла с высокой точностью определять качественные показатели работы катализаторов при различных параметрах процесса синтеза, максимально приближенных к промышленным условиям. Высокая степень автоматизации технологического процесса и применение высокоточных измерительных приборов сводило к минимуму влияние человеческого фактора на достоверность получаемых результатов.

В результате проведенных исследований была установлена зависимость конверсии изобутилена в ЭТБЭ (этил-трет-бутиловый эфир) от характеристик катализаторов и технологических параметров процесса, таких как давление и температура. Установленные наиболее эффективный цеолитсодержащий катализатор, а также условия для синтеза ЭТБЭ, которые являются наиболее оптимальными для конверсии сырья ОАО «Газпром нефтехим Салават», одновременно обеспечивают невысокие энергозатраты процесса синтеза и высокий выход целевого продукта.

Для реализации промышленного процесса получения ЭТБЭ на цеолитсодержащем катализаторе, была предложена улучшенная технологическая схема, которая позволяет вернуть этанол в процесс более дешевым способом по сравнению с другими существующими процессами, а также позволяет увеличить чистоту целевого продукта за счет рецикла свободных от этанола углеводородов C_4 в зону ректификации.

Abstract. The purpose of this article is researching of chemical process to get an octane-enhancing additive for gasoline by synthesis from ethanol and isobutene using zeolite catalysts. The isobutene are not in the pure state and are contained in the marketable butylene-butadiene fraction produced by JSC "Gazprom neftekhim Salavat." This synthesis process proceeds in the presence of heterogeneous catalysts, so for this study authors used a laboratory unit which allows to accurately determine the qualitative performance of zeolite-containing

acid catalysts under various parameters of the synthesis process which were as close as possible to industrial conditions. The high degree of process automation and application of precision instruments minimizes the influence of human factors on the accuracy of obtained results.

The result of this research is establishment the dependant conversion of isobutene into ETBE from parameters of zeolite catalysts and process parameters of ETBE synthesis, such as pressure and temperature. The most effective zeolite-containing catalyst and conditions for the synthesis of ETBE were determined, which are optimal for this raw material and at the same time ensuring low energy consumption of the synthesis process and high yield of the desired product.

For realization of the industrial process for production ETBE using zeolite-containing catalyst, the technological scheme was proposed. This scheme allows to return to the process the ethanol in a cheaper way compared to other existing extraction processes, and also allows to increase the purity of the desired product due to recycle of the ethanol-free hydrocarbons to the rectification zone.

Ключевые слова: кислотный цеолитсодержащий катализатор, ЭТБЭ, изобутилен, этанол, синтез, конверсия, механизм реакции.

Key words: zeolite-containing acid catalyst, ETBE, isobutene, ethanol, synthesis, conversion, reaction mechanism.

Введение

Применение добавок различного спектра действия является открытой практикой и неотъемлемой частью производства современного топлива во всем мире. Наблюдается тенденция структурного изменения рынка, связанного с ростом доли октаноповышающих добавок, производимых непосредственно нефтеперерабатывающими компаниями. Производство октановых добавок является экономически эффективным и соответствует общей стратегии современных компаний, позволяя

существенно увеличить бензиновый пул, а избыток продукции выводить на рынок, повышая уровень диверсификации компании, что ведет к укреплению её позиций на внутреннем рынке.

В настоящее время алкил-трет-алкиловые эфиры являются хорошо известными высокооктановыми добавками к бензинам, примером может служить метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), который по темпам прироста производства является лидером среди октаноповышающих добавок на нефтеперерабатывающих заводах Российской Федерации [1].

В отличие от широко применяемого в настоящее время МТБЭ, привлекательность этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ) обусловлена тем, что данный эфир имеет более высокую теплоту сгорания, а при его добавлении возможно получение бензинов с пониженной летучестью и гигроскопичностью, а это, учитывая тенденции на рынке моторных топлив, является особенно ценным качеством [2]. Кроме того, при добавлении в бензин ЭТБЭ в количестве до 15% об., содержание вредных выбросов в атмосферу снижается на 20% [3]. Поэтому не вызывают удивления быстрые темпы роста производства ЭТБЭ в мире.

Получение ЭТБЭ основано на следующей реакции, проводящейся в присутствии кислотных катализаторов:



Скорость и селективность реакции синтеза ЭТБЭ существенно зависят от химической природы и типа используемых кислотно-основных катализаторов, в качестве которых применяют ионообменные смолы, глины, оксиды и цеолиты [4]. Увеличение степени превращения изобутилена достигается за счет высоких молярных соотношений алканол: изобутилен, что вызывает необходимость применения рецикловой схемы [5]. В последние годы наблюдается повышенный интерес к использованию в промышленных условиях кислотных катализаторов, минеральной (неорганической) природы, которые являются термостойкими и обладают

высокой селективностью, а также являются более экологичными, поскольку при их использовании не образуются кислотные стоки. Особое место среди них принадлежит синтетическим кристаллическим алюмосиликатам - цеолитам, обладающим рядом ценных специфических свойств [6]. Более того, возможности плавного регулирования кислотно-основных свойств, а, следовательно, активности и селективности, дают предположить, что наиболее перспективными являются цеолитные катализаторы.

Цеолитсодержащие катализаторы проявляют высокую активность, селективность и стабильность в таких процессах, как: изомеризация, каталитический крекинг, гидрокрекинг, алкилирование и трансалкилирование ароматических углеводородов [7].

Объекты и методы исследований

Объектом исследований является цеолитсодержащие катализаторы для синтеза ЭТБЭ различного спектра кислотности, где в качестве исходного сырья используются этанол (96%) и бутилен-бутадиеновая фракция, содержащая изобутилен.

Для исследования условий протекания реакции синтеза ЭТБЭ на различных видах цеолитсодержащих катализаторов разработана схема лабораторной установки (рисунок 1).

Испытание проводилось на вырабатываемом сырье – товарной бутилен-бутадиеновой фракции (ББФ), цеха № 56 завода «Мономер», компании ОАО «Газпром нефтехим Салават». Состав данной фракции указан в таблице 1.

Цилиндрическая емкость Е-1 содержала этиловый спирт (96%), состав которого приведен в таблице 2. Ёмкость Е-2 представляла собой пробоотборник ПГО-5000 (на 5 литров) с ББФ.

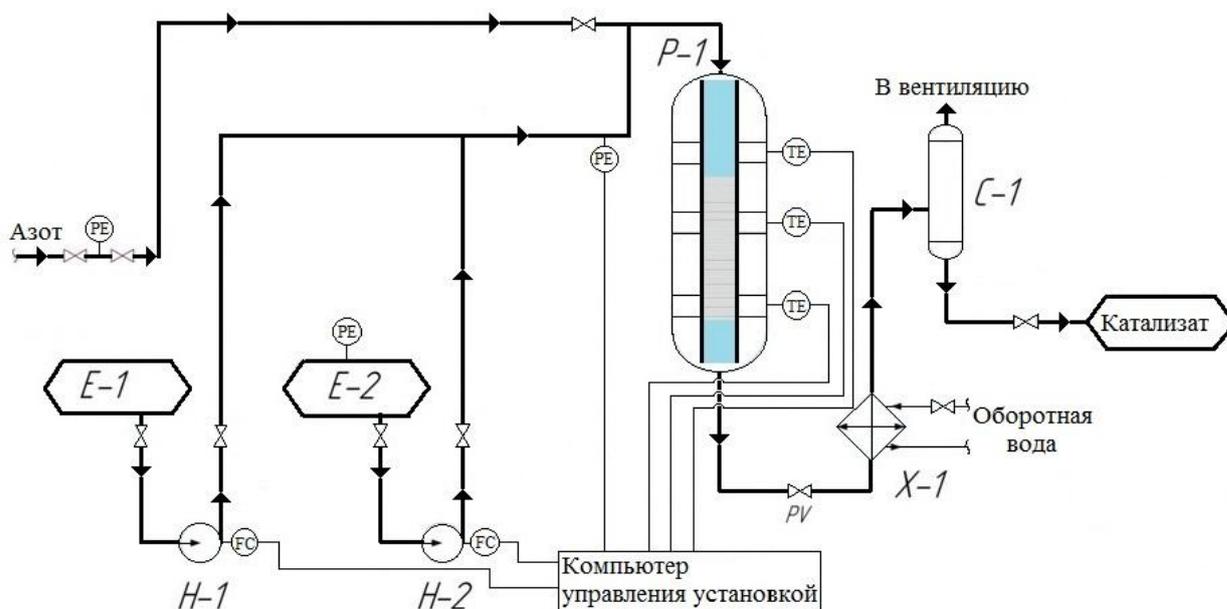


Рисунок 1. Схема лабораторной установки для синтеза ЭТБЭ

Сырьё из емкостей E-1 и E-2 дозировалось высокоточными плунжерными насосами H-1 и H-2 соответственно. Задание расходов производилось через специализированный программный блок. Смешение потоков происходило в трубопроводе по мере движения к реактору.

Процесс синтеза осуществлялся в трубчатом вертикальном реакторе поз. P-1, загруженном последовательно: инертная насадка – катализатор – инертная насадка. Реактор был оснащен трёхзонной системой обогрева (печью). Температура в каждой из трёх зон задавалась через специализированный программный блок, выведенный на ПВЭМ, и поддерживалась автоматически. Температура в реакционной зоне измерялась тремя термопарами, и регистрировалась через программный блок на ПВЭМ.

Давление в системе устанавливалось через клапан-регулятор давления PV и поддерживалось автоматически.

Продукты реакции охлаждались в трубчатом теплообменнике X-1, где в качестве хладагента использовалась вода.

Разделение газожидкостной смеси производилось в сепараторе низкого давления C-1. Уровень в сепараторе C-1 измерялся по уравнимерному стеклу.

Предложена следующая последовательность проведения эксперимента:

- Выполняется комплекс подготовительных мероприятий (промывка системы органическим растворителем, загрузка катализатора, опрессовка азотом).
- Осуществляется подготовка катализатора к испытаниям согласно разработанной инструкции.
- Проводится испытание катализатора согласно заранее разработанной программы испытаний.
- Для обеспечения достоверности результатов, показатели качества продуктов реакции анализируются в аккредитованной лаборатории на оборудовании, прошедшем своевременную поверку.

Таблица 1. Состав бутилен-бутадиеновой фракции на входе в реактор

Наименование компонента	Содержание компонента		
	Масса, %	Объём, %	Моли, %
Изобутан	6,15	6,69	5,88
Изобутен	25,82	27,12	25,59
Бутен-1	8,03	8,16	7,96
1,3-бутадиен	40,49	37,95	41,64
n-бутан	10,86	11,41	10,39
Транс-бутен-2	3,66	3,72	3,63
Цис-бутен-2	3,15	3,10	3,12
Прочее	1,81	1,85	1,76
Всего	100,00	100,00	100,00

Таблица 2. Состав свежего технического этанола на входе в реактор

Наименование компонента	Содержание компонента		
	Масса, %	Объём, %	Моли, %
Этанол	94,50	96,00	87,20
Вода	5,50	4,00	12,80
Всего	100,00	100,00	100,00

В качестве катализаторов реакции синтеза ЭТБЭ из этанола и изобутилена исследован зарубежный катализатор с высокой устойчивостью к коксообразованию и значительной энергией активации в

побочных реакциях, две формы цеолитов, различающихся соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: цеолит типа НУ-БС и цеолит типа Ультрасил.

Каталитическую активность определяли в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора. Величина загрузки составляла 100 см^3 . Катализаторы предварительно прокачивали в течение 4 часов и испытывали при суммарной объёмной скорости жидких реагентов (мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : i\text{-C}_4\text{H}_8 = 6$) 3 ч^{-1} . Опыт проводили при различных давлениях и температурах, как показано в таблице 3.

Таблица 3. Параметры проведения синтеза ЭТБЭ для трёх типов цеолитсодержащих катализаторов

Условия синтеза при постоянном давлении	Катализаторы		
	НУ-БС	Импорт.	Ультрасил
Температура в реакторе, °С			
Для пробы №1	100	100	100
Для пробы №2	110	110	110
Для пробы №3	115	115	115
Давление, МПа	1,2	1,2	1,2
Объёмная скорость по сырью, ч^{-1}	3	3	3
Объёмное соотношение, этанол/бутилен-бутадиеновая фракция	1:1	1:1	1:1
Продолжительность эксперимента, ч	6	6	6
Условия синтеза при постоянной температуре	Катализаторы		
	НУ-БС	Импорт.	Ультрасил
Давление в реакторе, МПа			
Для пробы №1	1,2	1,2	1,2
Для пробы №2	1,5	1,5	1,5
Для пробы №3	2,0	2,0	2,0
Температура, °С	110	110	110
Объёмная скорость по сырью, ч^{-1}	3	3	3
Объёмное соотношение, этанол/бутилен-бутадиеновая фракция	1:1	1:1	1:1
Продолжительность эксперимента, ч	6	6	6

Состав сырья и продуктов реакции анализировали на хроматографическом комплексе «Кристалл 5000» со специализированным программным обеспечением «Хроматэк ДНА».

Результаты и их обсуждение

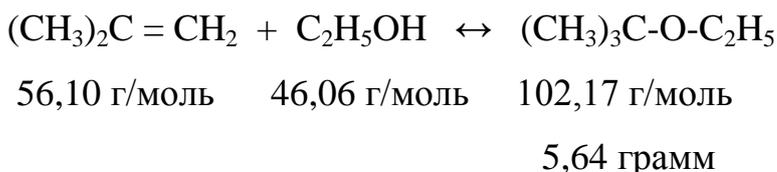
Выход ЭТБЭ (мас.%) принимали из данных хроматограмм.

Активность катализатора оценивали по конверсии изобутилена - степени превращения и выходу ЭТБЭ (мас. %), в расчете на сырье (бутилен-бутадиеновая фракция). Результаты по конверсии изобутилена в ЭТБЭ в зависимости от температуры и давления представлены на рисунках 2 и 3 соответственно.

Конверсию изобутилена (X), рассчитывали следующим образом:

Согласно показаний хроматографа для образца №1, процентное содержание ЭТБЭ по массе составляло 8,36%. Учитывая, что вес пробы составлял 67,47 грамм, вес ЭТБЭ будет 5,64 грамм.

Определим количество изобутилена прореагировавшего в ЭТБЭ:



Количество молей, образовавшегося ЭТБЭ составит:

$$v = \frac{5,64 \text{ грамм}}{102,17 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль}$$

Масса прореагировавшего изобутилена:

$$M(\text{изобутилен}) = 0,05 \text{ моль} \times 56,10 \text{ г/моль} = 3,08 \text{ грамм}$$

Учитывая, что в реактор поступало 12,21 грамм изобутилена (в расчете на 30 минут для одной пробы), нетрудно определить его конверсию:

$$X = \frac{C_{\text{ИЗОБУТИЛЕН}}^1}{C_{\text{ИЗОБУТИЛЕН}}^0} \times 100 \quad (1)$$

где $C_{\text{ИЗОБУТИЛЕН}}^1$ – количество прореагировавшего изобутилена, грамм;

$C_{\text{ИЗОБУТИЛЕН}}^0$ – количество изобутилена в дозируемом сырье, грамм.

$$X = \frac{3,08}{12,21} \times 100\% = 25,25\%$$

Процент ЭТБЭ от общей массы катализатора при различных температуре и давлении, представлен в таблицах 4 и 5 соответственно.

Таблица 4. Количество ЭТБЭ в катализаторе на выходе из реактора при разных температурах (давление постоянно 1,2 МПа)

Температура синтеза, °С	Содержание ЭТБЭ, %
Катализатор НУ-БС	
100	8,36
110	8,40
115	11,60
Импортный катализатор	
100	5,06
110	5,23
115	6,75
Цеолит типа Ультрасил	
100	6,58
110	8,35
115	10,90

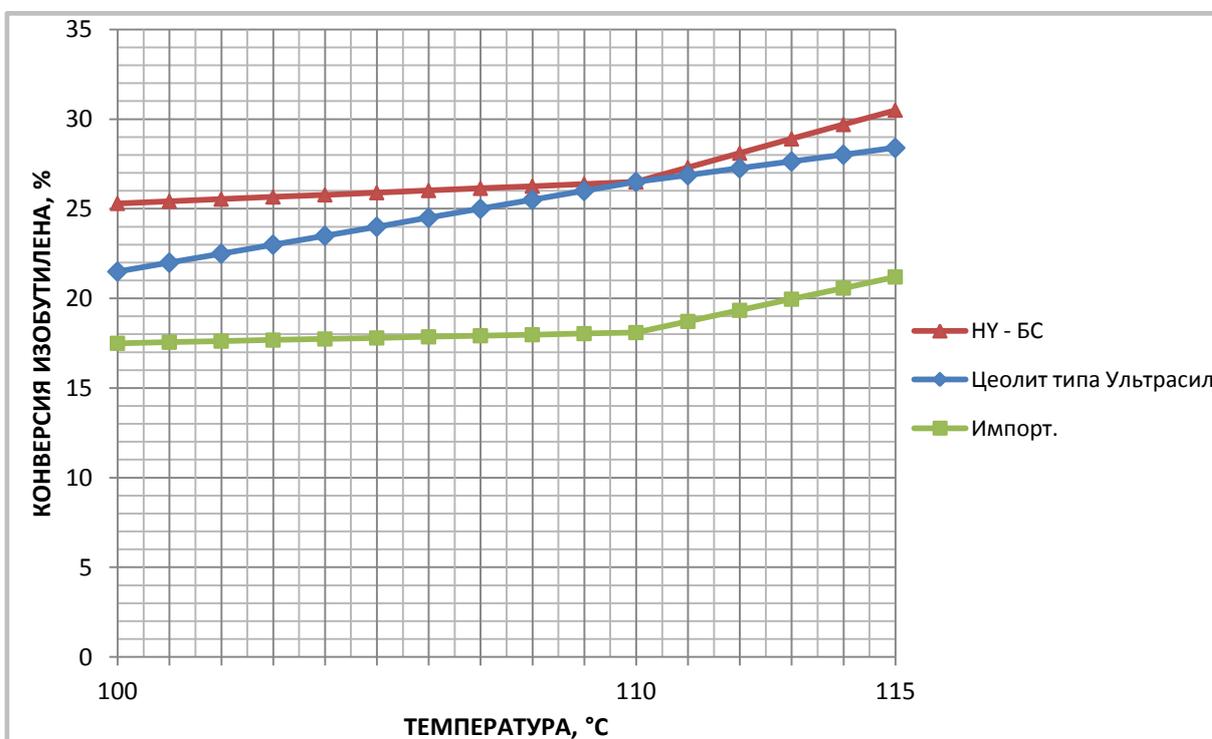


Рисунок 2. Конверсия изобутилена в зависимости от температуры

Таблица 5. Количество ЭТБЭ в катализате на выходе из реактора при различных давлениях (температура постоянна 110 °С)

Давление в реакторе, МПа	Содержание ЭТБЭ, %
Катализатор НУ-БС	
1,2	7,01
1,5	9,50
2,0	7,20
Импортный катализатор	
1,2	2,91
1,5	3,17
2,0	1,67
Цеолит типа Ультрасил	
1,2	3,30
1,5	6,80
2,0	2,50

Следует отметить, что наибольшей суммарной концентрацией кислотных центров характеризуется цеолит НУ, преимущественно это центры средней силы. Отличительной особенностью цеолита типа Ультрасил является существенно меньшая концентрация кислотных центров.

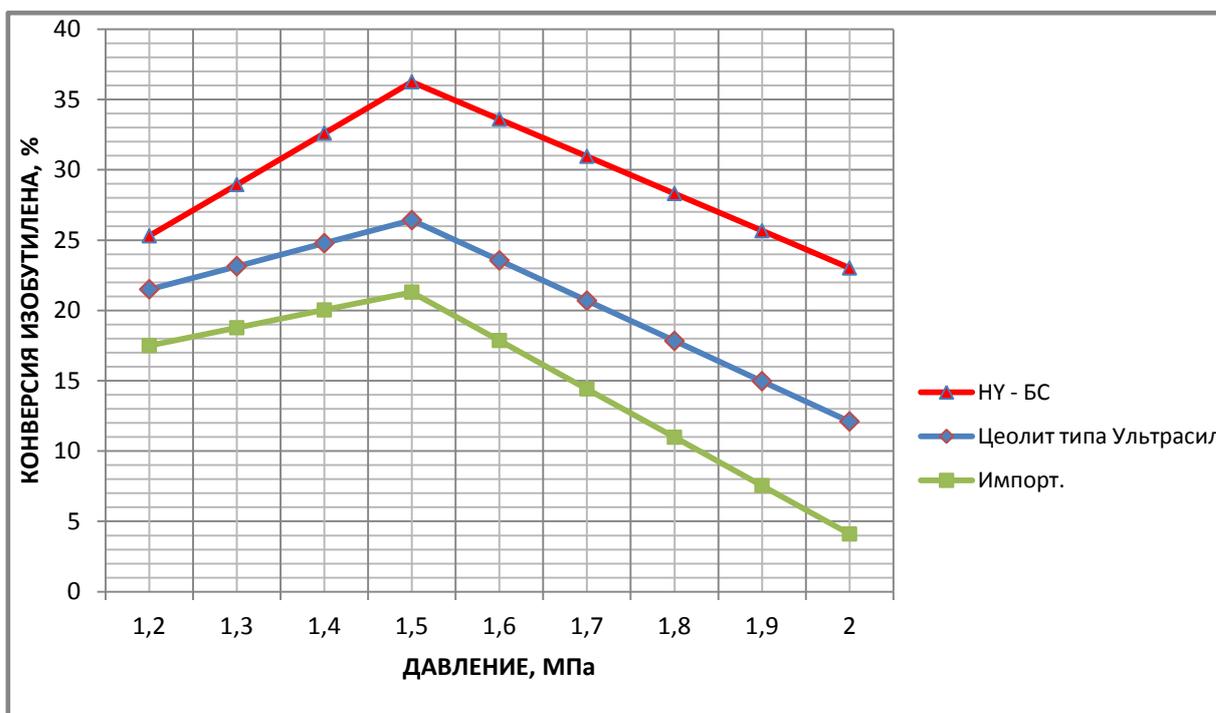
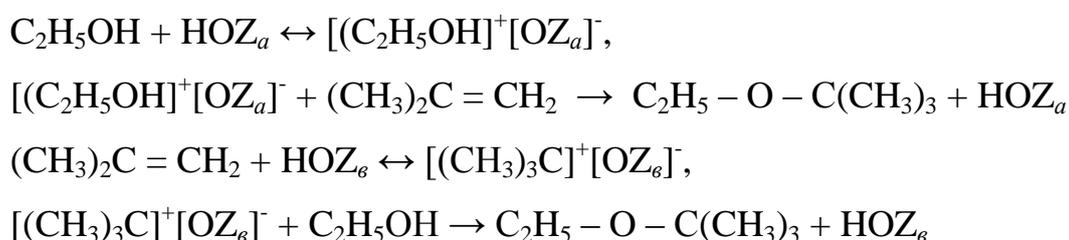


Рисунок 3. Конверсия изобутилена в зависимости от давления

Для понимания зависимости активности от спектра кислотности цеолитных катализаторов крайне важно иметь представление о механизме реакции синтеза ЭТБЭ.

Авторы работы [8], рассматривая механизм реакции синтеза ЭТБЭ в присутствии водородных форм цеолитов, таких как Y-цеолит и цеолит ЦВК, предполагали, что в случае осуществления синтеза ЭТБЭ на цеолитах реакция может протекать с участием протонированного этанола, хемосорбированного на сильнокислотных центрах (*a*) и карбокатиона изобутилена, хемосорбированного на слабокислотных центрах (*e*), по следующей схеме:



Сопоставление каталитической активности широкопористых цеолитов HY, цеолита канальной структуры Ультрасил и импортного катализатора, указывает на большую активность цеолита HY-BC в синтезе ЭТБЭ из этанола и изобутилена.

Если расположить цеолитные катализаторы в порядке возрастания конверсии изобутилена, получим следующий ряд:

Зарубежный катализатор < цеолит типа Ультрасил < HY-BC

Для реализации промышленного процесса получения ЭТБЭ на цеолитсодержащем катализаторе, предложена улучшенная технологическая схема, приведённая на рисунке 4.

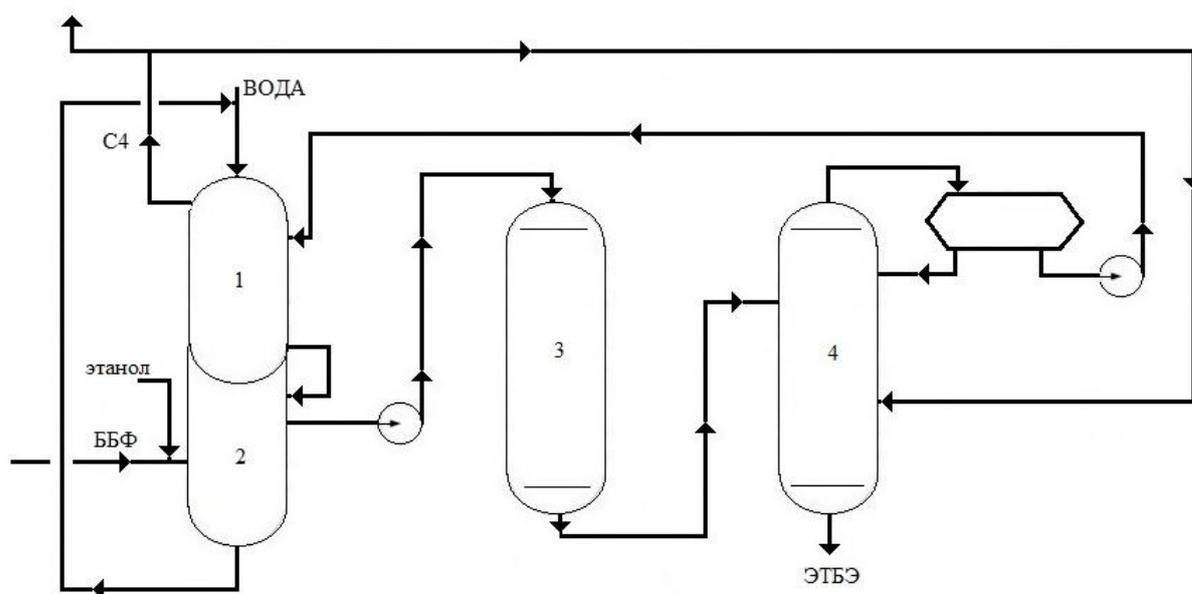


Рисунок 4. Технологическая схема установки получения ЭТБЭ
 1– Ступень очистки не прореагировавших C_4 углеводородов от этанола;
 2 – ступень обратной экстракции этанола; 3 – реактор;
 4 – ректификационная колонна

Реакция проходит в реакторе 3 в присутствии цеолитсодержащего катализатора, с последующим фракционированием полученной смеси в колонне 4 (отделение ЭТБЭ от не прореагировавших углеводородов). Смесь углеводородов с этанолом отводится сверху колонны 4 в качестве азеотропа, который далее контактирует с водой на первой ступени экстракции 1 для отмывки и экстракции этанола. Затем, вода содержащая этанол, контактирует с бутилен-бутадиеновой фракцией, которая подается через вторую ступень экстракции 2 в зону реактора, тем самым, вода, содержащая этанол, передает часть или большую порцию спирта в смесь подаваемых углеводородов путем обратной экстракции. Очищенная вода отводится с низа ступени экстракции 2 и вновь подаётся на первую ступень экстракции 1.

При увеличении мольного отношения этанол: изобутилен, повышение чистоты целевого продукта решается подачей очищенных от этанола фракций C_4 в качестве рефлюкса в дистилляционную колонну 4, поддерживая необходимую концентрацию азеотропа для получения свободного от этанола ЭТБЭ [9].

Выводы

В результате проведенных исследований, было установлено, что наиболее эффективным катализатором для реализации в промышленном синтезе ЭТБЭ в условиях ОАО «Газпром нефтехим Салават» является цеолит НУ-БС, что подтверждается высокой конверсией изобутилена в ЭТБЭ. При этом были определены оптимальные условия процесса, при которых, данный катализатор достигал наибольшей эффективности в сравнении с остальными катализаторами, давление 1,5 МПа, температура в реакторе 110°C.

Была предложена улучшенная технологическая схема промышленного синтеза ЭТБЭ. Данная схема обладает рядом преимуществ с уже известными аналогами: позволяет вернуть этанол в процесс менее энергозатратным способом, повышает степень чистоты целевого продукта за счет рецикла свободных от этанола углеводородов C₄ в зону ректификации.

Список используемых источников

- 1 Емельянов В.Е., Данилов А.М. К вопросу о производстве высокооктановых бензинов в России// Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. №10. С.12–14.
- 2 Капустин В.М., Карпов С.А. Оксигенаты в автомобильных бензинах. М.: КолосС. 2011. 336 с.
- 3 Kerry Rock, Maurice Korpelshoek. Bioethers impact on the gasoline pool// Biofuels. 2007. P.1 – 9.
- 4 Цеолиты структуры бэта – перспективные катализаторы синтеза ЭТБЭ / Власенко Н.В. [и др.] // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2008. №1. С. 27-32.
- 5 Получение ЭТБЭ из биоспиртов на цеолитах / Шириязданов Р. Р. [и др.] // Башкирский хим. журн. 2011. Т.18. № 2 . С.48 – 51.

6 Топчиева К.В., Тхоанг Хо Ши. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1976. 167с.

7 Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 266 с.

8 Кочкин Ю. Н., Власенко Н.В. Влияние спектра кислотности цеолитов различного структурного типа на их каталитические характеристики в реакции синтеза ЭТБЭ // Теоретическая и экспериментальная химия. 2002. Т.38. № 2. С.120-123.

9 Пат. US 5414147, Int.Cl. C 07 C 41/06. Производство МТБЭ с повышенной конверсией изобутилена /Kunio Koga; Global Octanes Corporation. № 111385; опубл. 09.05.1995. 12с.

References

1 Emel'yanov V.E., Danilov A.M. K voprosu o proizvodstve vysokooktanovyh benzinov v Rossii// Neftepererabotka i neftehimiya. 2012. №10. S.12-14. [in Russian].

2 Kapustin V.M., Karpov S.A. Oksigenaty v avtomobil'nyh benzinah. М.: KolosS. 2011. 336 s. [in Russian].

3 Kerry Rock, Maurice Korpelshoek. Bioethers impact on the gasoline pool// Biofuels. 2007. P.1 - 9. [in English].

4 Ceolity struktury beta - perspektivnye katalizatory sinteza ETBE / Vlasenko N.V. [i dr.] // Kataliz v neftepererabatyvayushei promyshlennosti. 2008. №1. S. 27-32. [in Russian].

5 Poluchenie ETBE iz biospirtov na ceolitah / Shiriyazdanov R. R. [i dr.] // Bashkirskii himicheskii zhurnal. 2011. T.18. № 2 . S.48 - 51. [in Russian].

6 Topchieva K.V., Thoang Ho Shi. Aktivnost' i fiziko-himicheskie svoistva vysokokremnistykh ceolitov i ceolitsoderzhashih katalizatorov. М.: Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1976. 167s. [in Russian].

7 Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. Katalizatory processov uglublennoi pererabotki nefi. M.: Himiya, 1992. 266 s. [in Russian].

8 Kochkin Yu.N., Vlasenko N.V. Vliyanie spektra kislotnosti ceolitov razlichnogo strukturnogo tipa na ih kataliticheskie harakteristiki v reakcii sinteza ETBE // Teoreticheskaya i eksperimental'naya himiya. 2002. T.38. №2. С. 120-123. [in Russian].

9 Pat. US 5414147, Int.Cl. S 07 S 41/06. Proizvodstvo MTBE s povyshennoi konversiei izobutilena /Kunio Koga; Global Octanes Corporation. №111385; opubl. 09.05.1995. 12s. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Падалко М.А., магистрант, группа МТП21-12-02, кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

M.A. Padalko, Graduate Student, a Group MTP21-12-02 of the Chair «Technology of Oil and Gas » FSBEI HPE “Ufa State Petroleum Technological University” Ufa, the Russian Federation

e-mail: maxim.padalko@mail.ru

Спащенко А.Ю., канд. техн. наук, начальник лаборатории процессов нефтепереработки ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Российская Федерация.

A.Yu. Spaschenko, Candidate of Engineering Sciences, Head of the Refining Process Laboratory «Scientific and Technical Center Salavatnefeorgsintez», Salavat, the Russian Federation.