

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТНАЕВА

СЭТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТИ



ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ



«Допущена к защите»

Заведующий кафедрой ХТНВ

Канд. химич. наук, доцент

Н.М.Жунусбекова

«15» *мая* 2019 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА –
КОМПОНЕНТА АВТОМОБИЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРИСУТСТВИИ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА»

по образовательной программе 5B012000 – «Профессиональное
обучение»

Выполнил выпускник:

А.В. Пягай

Пягай А.В.

Научный руководитель:

Р.Ф. Мухамедова

к.х.н., ассоц. профессор Мухамедова Р.Ф.

Нормоконтролер:

Ш.У. Мырзабекова

тьютор Мырзабекова Ш.У.

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

Данная дипломная работа содержит 27 страниц, 13 иллюстраций, 3 таблицы и 40 использованных литературных источников.

Целью работы является получение этил-трет-бутилового эфира с помощью цеолитсодержащего катализатора. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: изучение теоретических аспектов и проведение опыта для получения этил-трет-бутилового эфира; исследование каталитических свойств природного цеолита с различным соотношением полимер/цеолит в реакции синтеза ЭТБЭ; проведение анализа эффективности полученного эфира.

В результате проведенных экспериментов показана возможность применения цеолитсодержащего катализатора для производства ЭТБЭ.

РЕФЕРАТ

Берілген дипломдық жұмыс 27 беттен, 13 суреттен, 3 кестеден және 40 қолданылған әдебиеттен тұрады.

Жұмыстың мақсаты құрамында цеолит бар катализатордың көмегімен этил-трет-бутил эфирін алу болып табылады. Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді: теориялық аспектілерді зерттеу және этил-трет-бутил эфирін алу үшін тәжірибе жүргізу; ЭТБЭ синтезінің реакциясындағы табиғи цеолитпен әртүрлі қатынастағы полимер/цеолиттің каталитикалық қасиеттерін зерттеу; алынған эфирдің тиімділігіне талдау жүргізу.

Жүргізілген эксперименттер нәтижесінде ЭТБЭ өндірісі үшін құрамында цеолит бар катализаторды қолдану мүмкіндігі көрсетілген.

ABSTRACT

This thesis contains 27 pages, 13 illustrations, 3 tables and 40 used literary sources.

The aim of the work is to obtain ethyl-tert-butyl ether using a zeolite-containing catalyst. To achieve this goal, the following tasks were solved: the study of theoretical aspects and conducting experiment to obtain ethyl-tert-butyl ether; study of the catalytic properties of natural zeolite with different polymer/zeolite ratio in the reaction of synthesis of ETBE; analysis of the obtained ether's effectiveness.

As a result of the experiments, the possibility of using a zeolite-containing catalyst for the production of ETBE was shown.

СОДЕРЖАНИЕ

Список принятых сокращений	4
Введение	5
1. Литературный обзор	7
1.1 История развития производства этил-трет-бутилового эфира	7
1.2 Преимущества этил-трет-бутилового эфира	8
1.3 Синтез этил-трет-бутилового эфира	8
1.4 Катализаторы процесса синтеза этил-трет-бутилового эфира	9
2. Экспериментальная часть	11
2.1 Объекты исследования	11
2.1 Установка дегидратации спиртов	11
2.3 Получение изобутилена из изобутилового спирта при нормальных условиях	12
2.4 Катализаторы и методика их приготовления	12
2.5 Подготовка к проведению опыта	13
2.6 Установка для получения этил-трет-бутилового эфира	13
3. Обсуждение результатов	15
3.1 Исследование цеолитного катализатора с помощью метода ИК-спектроскопии	15
3.2 Исследование цеолитного катализатора с помощью метода рентгенофазового анализа	17
3.3 Изучение реакции синтеза этил-трет-бутилового эфира из изобутилена и этилового спирта	18
3.4 Исследование цеолитного катализатора с помощью хроматографического метода	20
3.5 Анализ качества нефтепродуктов с добавлением этил-трет-бутилового эфира	23
Заключение	24
Список использованной литературы	25

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир
ЭТБЭ – этил-трет-бутиловый эфир
ММ – моторный метод
ИМ – исследовательский метод
МТАЭ – метил-трет-амиловый эфир
ДИПЭ – диизопропиловый эфир
ММА – метилметакрилат
ПАК – полиакриловая кислота
ИК – инфракрасная спектроскопия
RON - Research Octane Number (исследовательский метод)
MON - Motor Octane Number (моторный метод)
АКИ - Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент)

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире, особенно в мегаполисах, остро стоит проблема загрязнения окружающей среды автомобильным транспортом. Для снижения выбросов необходимо улучшить качество бензина. Одним из способов повышения октанового числа бензинов является введение в их состав кислородсодержащих соединений (оксигенатов), среди которых наиболее распространены спирты и диалкиловые эфиры: метил-трет-бутиловый (МТБЭ), этил-трет-бутиловый (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый (МТАЭ) и др. Введение оксигенатов приводит к улучшению экологических свойств, позволяя снизить концентрацию токсичных веществ в отработанных газах [1].

Наибольшим спросом пользуется МТБЭ, производство которого ведется с 1979 года. Он обладает наибольшим октановым числом среди своих гомологов и аналогов (110 и 125 по ММ и ИМ, соответственно). Несмотря на широкое применение метил-трет-бутиловый эфир в качестве добавки к автомобильному топливу, он обладает большой токсичностью. Поэтому существует ряд экологических проблем с его использованием — вероятность его накопления в почвах и грунтовых водах, кроме этого метанол, который используется при его производстве, токсичен. Таким образом, в последние годы наметилась тенденция на снижение производства и потребления МТБЭ.

Менее токсичным аналогом, позволяющим обеспечить объемы производства топлив с заданными характеристиками при сохранении экономической эффективности, является этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), получаемый реакцией присоединения этанола к изобутилену. Совершенствование методов производства ЭТБЭ заключается в разработке эффективных катализаторов.

Целью данной работы является синтез этил-трет-бутилового эфира с помощью цеолитного катализатора.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие *задачи*:

- изучить теоретические аспекты получения этил-трет-бутилового эфира;
- провести опыт для получения ЭТБЭ;
- исследовать каталитические свойства природного цеолита с различным соотношением полимер/цеолит в реакции синтеза ЭТБЭ;
- провести анализ эффективности полученного эфира.

Объект исследования – этил-трет-бутиловый эфир – компонент автомобильного бензина.

Научная новизна работы заключается в использовании природного цеолитного катализатора на полимерном носителе, а именно полиакриловой кислоте, для получения этил-трет-бутилового эфира. Ранее для получения данного эфира в основном использовались промышленные катализаторы, кислотные ионообменные смолы и сульфокатиониты, которые являются

недостаточно термостойкими и стабильными, а также обладают меньшей селективностью и массообменом по сравнению с цеолитом.

Практическая ценность: композиция, содержащая этил-трет-бутиловый эфир, полученная в процессе выполнения дипломной работы, увеличивает октановое число бензина, тем самым улучшая его качество.

1 Литературный обзор

1.1 История развития производства этил-трет-бутилового эфира

В настоящее время существует экологическая проблема загрязнения окружающей среды автотранспортом. Для её устранения необходимо повысить качество бензина путём повышения его октанового числа. Основными присадками к автомобильному топливу выступают: метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), диизопропиловый эфир (ДИПЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), монометиланилин (ММА).

До 1970-х годов бензин обрабатывался с помощью тетраэтилсвинца в качестве антидетонационного агента для повышения октанового числа. Тем не менее, использование этого вещества было прекращено, когда был принят Закон о чистом воздухе 1970 года, согласно которому требовалось резкое сокращение выбросов автомобилей и привело к изобретению каталитического нейтрализатора производителями автомобилей для удовлетворения потребностей законодательства. В результате автомобили с каталитическими нейтрализаторами нуждались в неэтилированном бензине для предотвращения отравления свинцом [2]. Таким образом, метил-трет-бутиловый эфир в низких концентрациях (1–3 об. %) вводили в бензин вместо тетраэтилсвинца в качестве усилителя октанового числа. В 1979 году МТБЭ широко использовался в качестве октанового усилителя в бензиновом компоненте. В 1996 году геологическое исследование США показало, что данный эфир часто встречается в городских пробах подземных вод [3]. Утечки из подземных резервуаров и трубопроводов были первичными источниками загрязнения МТБЭ. Метил-трет-бутиловый эфир достаточно растворим в воде, трудно поддается биоразложению и плохо адсорбируется на частицах почвы; таким образом, в случае утечки МТБЭ движется быстрее и дальше, чем другие компоненты бензина. Более того, Международное агентство по исследованию рака и Агентство по охране окружающей среды США в 2000 году классифицировали метил-трет-бутиловый эфир как угрозу для здоровья. Из-за негативного воздействия, которое МТБЭ оказывает на окружающую среду, этил-трет-бутиловый эфир стал популярной альтернативной оксигенатной добавкой для бензина. ЭТБЭ обладает превосходными свойствами по сравнению с МТБЭ [4].

В Европе мощности по производству ЭТБЭ сопоставимы с мощностями по МТБЭ, и тенденция к увеличению выпуска данного оксигената будет возрастать как за счет пуска новых производств, так и в результате переоснащения существующих установок МТБЭ. Основные производители ЭТБЭ в Европе: LyondellBasell (Голландия, Франция), TotalFinaElf, Ouest ETBE, Nord ETBE (Франция), Repsol YPF (Испания), Oхeno, РСК (Германия), Nedalco, Sabic Europa (Голландия), Orlen (Польша), MOL (Венгрия). Общая производительность МТБЭ и ЭТБЭ составляет около 5,7 млн т/год [5]. Япония имеет тенденцию производить ЭТБЭ, используя биоэтанол в качестве одного из реагентов [6]. Нефтяная промышленность Японии начала смешивать 7%

биоэтил-трет-бутилового эфира с автомобильными топливами в 2010 году в соответствии с Планом достижения Киотского протокола [7].

1.2 Преимущества этил-трет-бутилового эфира

ЭТБЭ обладает превосходными качествами как усилитель октанового числа по сравнению с МТБЭ; этил-трет-бутиловый эфир может быть произведен из возобновляемых источников, например, таких как биоэтанол, целлюлоза, биомасса или других продуктов сельского хозяйства [8–11]. Следовательно, его производство создает дополнительные рынки сбыта зерновых и сельскохозяйственных отходов, потому что биоэтанол, который используется в качестве сырья при производстве ЭТБЭ, может быть получен из сельскохозяйственного сырья [12]. Этил-трет-бутиловый эфир обладает более высоким октановым числом, более высокой температурой кипения, более низкой температурой вспышки, более низким давлением паров, достаточно высоким содержанием кислорода [13]. Он также имеет более низкую летучесть и растворимость в воде [14,15] по сравнению с метил-трет-бутиловым эфиром. Благодаря выгодным свойствам ЭТБЭ, это соединение способствует меньшему загрязнению окружающей среды, чем любая другая топливная добавка. Таким образом, он показывает более низкий уровень выбросов оксидов азота и других находящихся в воздухе загрязняющих веществ, таких как формальдегид и окись углерода, по сравнению с МТБЭ [16].

1.3 Синтез этил-трет-бутилового эфира

Промышленный синтез диалкиловых эфиров основан на взаимодействии изобутилена и соответствующего спирта на сульфокатионитах, однако данный синтез имеет ряд недостатков – образуются кислотные стоки, создавая проблему коррозии оборудования. Увеличение степени превращения изобутилена достигается за счет высоких молярных соотношений метанол/изобутилен, что вызывает необходимость применения рецикловой схемы. Поэтому в последние годы наблюдается повышенный интерес к подбору кислотных катализаторов, минеральной (неорганической) природы, которые были бы термостойкими и обеспечивали более высокую селективность, чем сульфокатиониты. В связи с этим представляет определенный интерес применение цеолитов, которые благодаря своим специфическим свойствам (определенная микропористая структура, наличие кислотности) по технико-экономическим показателям могут быть конкурентоспособными наравне с сульфокатионитами [17].

ЭТБЭ производится с помощью реакции изобутилена и этанола. В промышленности синтез ЭТБЭ осуществляется за счет использования жидкой

фазы изобутилена и этанола в качестве реагентов, обычно катализируется макропористой сульфокислотой или цеолитами при температуре ниже 80 °С под давлением 0,6 МПа [18–21]. Реакция между этанолом и изобутиленом с образованием ЭТБЭ является обратимой и умеренно экзотермической (теплота реакции - 35 кДж / моль при 298К) [22,23].

При производстве ЭТБЭ в газовой или жидкой фазе катализатор играет важную роль в ускорении реакции для завершения в течение непродолжительного времени. Поэтому выбор подходящего типа катализатора становится одним из факторов, который может повлиять на производительность процесса. В качестве катализаторов рассматривается множество веществ: минеральные кислоты, нанесенные кислоты, цеолиты, гетерополикислоты. В специальной литературе, посвященной процессам синтеза алкил-трет-алкиловых эфиров в присутствии ионитов, основное внимание уделено влиянию температуры, соотношению реагентов, типу катализатора и эффекту воздействия воды на скорость и селективность протекающих процессов. С повышением температуры селективность синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров снижается. По данным работ [24-28] оптимальная температура для синтеза этил-трет-бутилового эфира лежит в пределах 340-345 К.

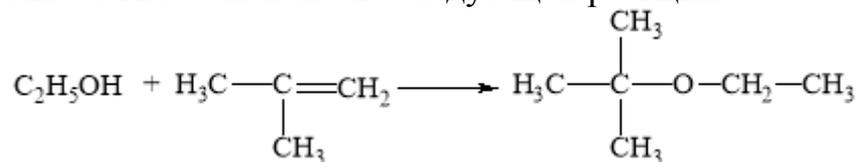
1.4 Катализаторы процесса синтеза этил-трет-бутилового эфира

Коммерческое производство ЭТБЭ с помощью реакции изобутилена с этанолом впервые было проведено в Европе в 1992 году, кислотные ионообменные смолы были использованы в качестве катализатора [29]. Для сравнения с кислотными ионообменными смолами были выбраны такие катализаторы, как purolite СТ-124, СТ-145Н, purolite СТ-151, СТ-175, СТ-275, А-15 and А-35. Исследователи обнаружили, что А-15, А-35 и СТ-151 не подходят с точки зрения селективности. СТ-175 и СТ-275 показали максимальную конверсию с низкой селективностью. СТ-124 и СТ-145Н проявляли подобную избирательность. Тем не менее, катализатор СТ-124 был лучше, чем СТ-145Н, потому что селективность ЭТБЭ оставалась стабильной в течение более длительного времени [30]. Хотя кислотные ионообменные смолы обладают высокой каталитической активностью и селективностью, они также имеют некоторые недостатки, такие как низкий массообмен и термостойкость. Кроме того, ионообменные сульфоновые смолы не являются стабильными и выделяют серную кислоту, которая при более высоких давлениях и рабочих температурах, будет уменьшать каталитическую активность и наносить ущерб окружающей среде [31]. Цеолиты могут быть хорошей альтернативой для устранения этих недостатков [32]. Исследования показали, что селективность ЭТБЭ b-цеолита была лучше, чем у А-15 (70% и 34% соответственно), хотя выходы этил-трет-бутилового эфира, полученные с

этими двумя катализаторами были практически одинаковыми. Следовательно, б-цеолит показал превосходную производительность по сравнению с коммерческой кислотной ионообменной смолой и, таким образом, может быть использован в качестве альтернативного катализатора для производства ЭТБЭ [33].

Авторами [34] был предложен способ получения алкил-трет-алкиловых эфиров, в частности этил-трет-бутилового, с помощью усовершенствованной технологической схемы, характеризующейся рециклизацией.

Получение ЭТБЭ основано на следующей реакции:



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 [35]. Увеличение степени превращения изобутилена достигается за счет высоких молярных соотношений алканол: изобутилен, что вызывает необходимость применения рецикловой схемы [36]. 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 [37]. Более того, возможности плавного регулирования кислотноосновных свойств, а, следовательно, активности и селективности, дают предположить, что наиболее перспективными являются цеолитные катализаторы, которые могут регенерировать на самих установках. Цеолитсодержащие катализаторы проявляют высокую активность, селективность и стабильность в таких процессах, как: изомеризация, каталитический крекинг, гидрокрекинг, алкилирование и трансалкилирование ароматических углеводородов [38].

Таким образом, в данной работе был выбран цеолитный катализатор на полимерном носителе, в качестве которого взята полиакриловая кислота.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

В настоящей работе для получения этил-трет-бутилового эфира использованы изобутилен, этанол, природный цеолит и полимерный носитель – полиакриловая кислота (ПАК).

Минеральная форма природного цеолита Шанханайского месторождения – клиноптилолит, доля которого в породе до 84,0 % мас. Твердость по шкале Мооса 4,5. Емкость катионного обмена – 0,68–0,70 мг-экв/г. Насыпная плотность 1,17 – 1,32 г/см³; механическая прочность на раздавливание – 190–210 кг/см³; истираемость 0,07–0,17 %; виброизнос менее 1,0 %; водостойкость более 90,0 %. Общая пористость 25–28,0 %. Сопутствующие минералы %: кварц и полевои шпат в сумме 24–30; глинистые минералы 3–6; доломит 0,5–2.

2.2 Установка дегидратации спиртов

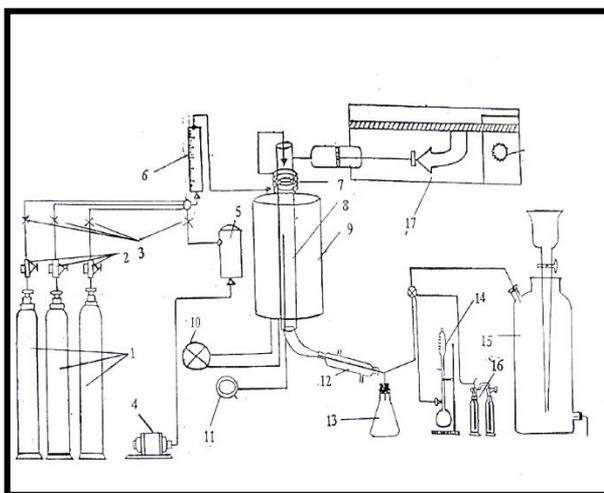


Рисунок 2.1 – Схема установки дегидрирования

1 - баллоны с газом N₂ и H₂; 2 - редуктор; 3 - вентиль тонкой регулировки; 4 - компрессор воздуха; 5 - ресивер; 6 - реометр; 7 - подогреватель; 8 - реактор; 9 - печь; 10 - латр; 11 - термопара; 12 - холодильник; 13 - приемник конденсата; 14 - пенный измеритель; 15 - газометр; 16 - барботер; 17 - система дозированной подачи жидкости.

Установка каталитического дегидрирования, представленная на (рисунке 2.1), состоит из трех основных частей:

- подача исходной газовой смеси
- реактор
- прием основных продуктов дегидрирования

Первая часть установки включает баллоны с газом N₂ и H₂, система дозированной подачи жидкости и воздуха.

Вторая часть состоит из реактора и трубчатой печи.

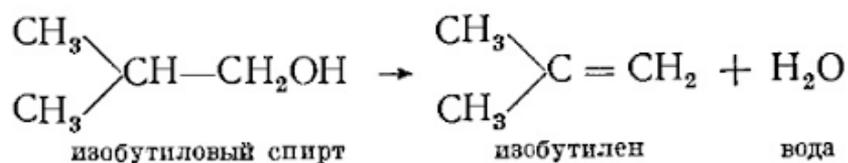
Третья часть установки включает приемник конденсата и газометр.

Также устройство состоит из дополнительных частей, таких как: редуктор, вентиль тонкой регулировки, компрессор воздуха, ресивер, реометр, подогреватель, латр, термопара, холодильник, пенный измеритель и барботер.

Пропан–бутановая смесь из баллона через редуктор и поплавковый реометр поступает в подогреватель. При этом температура предварительного нагрева газовой смеси 400°С, затем исследуемый газ поступает в реактор, который помещен в трубчатую электропечь. Реактор представляет собой трубку, изготовленную из нержавеющей стали марки Х18Н10Т, с внутренним диаметром 12 мм, длиной 250 мм. Объем реакционной зоны составляет 7 мл, высота слоя катализатора 50 мм, масса катализатора составляет 4 – 5 г. В середине катализаторного слоя поддерживается постоянная температура. Установка снабжена газовыми линиями для одновременной дозированной подачи в реактор, наряду с исходным газом, водорода, азота и воздуха.

2.3 Получение изобутилена из изобутилового спирта при нормальных условиях

Изобутилен образуется в результате реакции каталитической дегидратации изобутилового спирта. Отщепление воды от изобутилового спирта происходит при пропускании его паров над катализатором при температуре 360-370°С. В качестве катализатора дегидратации применяется окись алюминия. Реакция получения изобутилена:



2.4 Методика приготовления цеолитсодержащего катализатора на полимерном носителе

Подготовка цеолитсодержащего катализатора на полимерном носителе. Берем объем 14 мл, взвешиваем, получаем 14,94 г цеолита, пересыпаем его в стакан и заливаем 11 мл дистиллированной воды и оставляем на несколько часов для смачивания цеолита. После чего идет подготовка полимера 0,5% и 1%. Рассчитываем по пропорции необходимую массу полимера для данной массы цеолита, взвешиваем необходимое количество полимера.

$$m_{\text{ПАК}} = (m_{\text{ц}} * 1\%) / 100$$
$$m_{\text{ПАК}} = (14,94 * 0,5) / 100 = 0,0747 \text{ г}$$
$$m_{\text{ПАК}} = (14,94 * 1) / 100 = 0,1494 \text{ г}$$

Пересыпаем его в бюкс и заливаем 5 мл дистиллированной воды до полного растворения полимера. Включаем мешалку и начинаем при перемешивании добавлять к цеолиту по несколько капель полимера, после того, как все было перемешано в течение 2 часов оставляем полученное на 24 часа под прикрытой крышкой. Высыпаем полученный цеолитсодержащий катализатор в чашку петри для полной сушки на воздухе.

2.5 Подготовка к проведению опыта

Подготовка осушителей для этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): взвешиваем оксид кальция (CaO) 100 г., прокаливаем 8 часов при температуре 800°C в муфельной печи, после сушки взвешиваем для проверки в изменении веса. После сушки осталось 80 г., CaO потерял в весе 20 грамм. Оксид кальция погружаем в 1000 мл колбу и заливаем этиловым спиртом 700 мл и оставляем на 3 дня для сушки. Из этилового спирта должна будет удалиться вся содержащаяся в нём влага. Далее происходит приготовление насыщенного раствора пищевой соли, так как ненасыщенные газы растворяются в воде, солевой раствор увеличивается плотность и газ не будет растворяться. Затем заполняем газометр насыщенным раствором соли. Необходимо выпустить весь воздух из газометра и закрыть все краны, не давая жидкости вылиться.

2.6 Установка для получения этил-трет-бутилового эфира



Рисунок 2.2 – Установка для получения эфира

На (рисунке 2.2) представлена установка для получения этил-трет-бутилового эфира. Настраиваем термостат для поддержания температуры в холодильнике с катализатором. Проверяем готовность установки к использованию.

Получение этил-трет-бутилового эфира с помощью цеолитного катализатора при температурах 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C.

3 Обсуждение результатов

3.1 Исследование цеолитного катализатора с помощью метода ИК-спектроскопии

Информативным аналитическим методом для исследования строения различных веществ в органической химии является инфракрасная спектроскопия.

ИК спектроскопический анализ исходного природного цеолита и приготовленных катализаторов проводили на ИК спектрометре «Nicolet 5700» Корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ИК-спектры чистого природного цеолита и обработанного ПАК представлены на (рисунках 3.1, 3.2 и 3.3).

На (рисунке 3.1) представлен ИК-спектр исходного природного цеолита, на котором наблюдается три основных группы интенсивности полос: первая группа $3410\text{--}3638\text{ см}^{-1}$, вторая $935\text{--}1194\text{ см}^{-1}$ и третья группа $511\text{--}868\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения в области $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ относятся к слабосвязанным группам ОН воды. Также полосы 3460 см^{-1} , 1628 см^{-1} и интенсивные полосы в районе $580\text{--}820\text{ см}^{-1}$, можно отнести к валентным колебаниям связи $\nu(\text{Al}\text{--}\text{O})$ [39].

Вторую группу в области $935\text{--}1194\text{ см}^{-1}$ можно рассматривать как характерные полосы поглощения SiO_2 : широкая интенсивная полоса при 1100 см^{-1} соответствует антисимметричным колебаниям связи $\nu_{\text{as}}(\text{Si}\text{--}\text{O})$ в кремнекислородном тетраэдре; полоса 980 см^{-1} относится к колебаниям связи $\nu(\text{Si}\text{--}\text{O})$ в группе $\text{Si}\text{--}\text{OH}$; полоса 808 см^{-1} отвечает за симметричные колебания $\nu_{\text{s}}(\text{Si}\text{--}\text{O})$ тетраэдра SiO_4 , а полоса 470 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связи $\text{Si}\text{--}\text{O}$ [40].

На (рисунках 3.2 и 3.3) представлены ИК-спектры приготовленных катализаторов, из которых видно, что при обработке цеолита полиакриловой кислотой происходит сглаживание и уменьшение интенсивности всех основных групп.

A

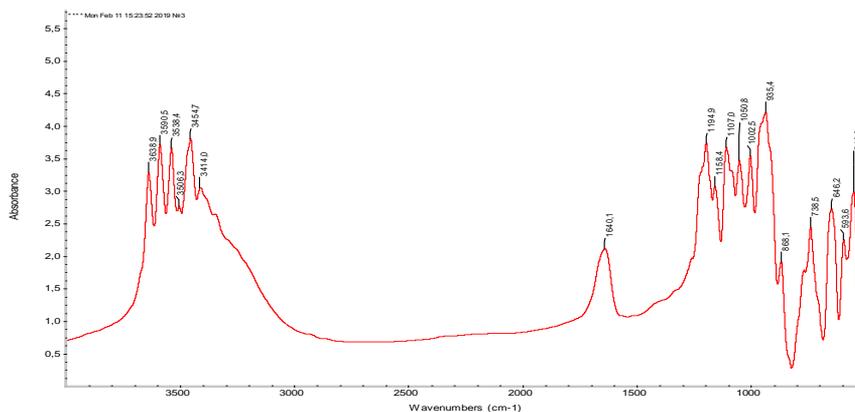


Рисунок 3.1 - ИК-спектры А - Цеолит не обработанный

Б

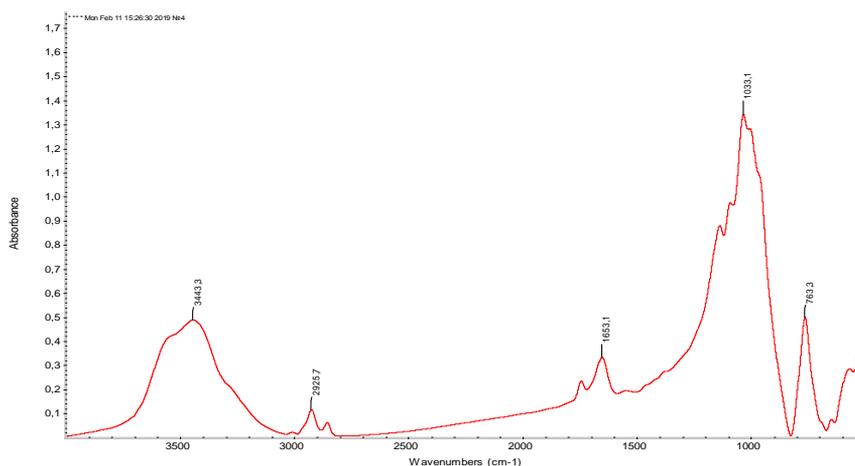


Рисунок 3.2 - ИК-спектры Б - Цеолит обработанный 0,5 % ПАК (полиакриловая кислота)

В

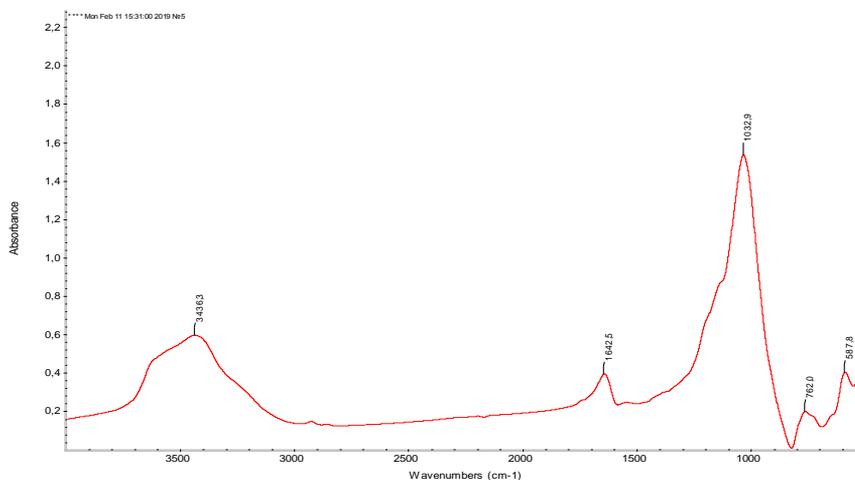


Рисунок 3.3 - ИК-спектры В - Цеолит обработанный 1,0 % ПАК (полиакриловая кислота)

3.2 Исследование цеолитного катализатора с помощью метода рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ каталитических систем производилась на аппарате D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке 40 кв, ток 40 ма. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2 Rel. 2012 г.(ICDD). Рентгенограммы исходного и обработанного цеолита представлены на (рисунках 3.4 и 3.5).

Сравнение рентгенограмм исходного и обработанного образцов не выявило значительных изменений в структуре природного цеолита.

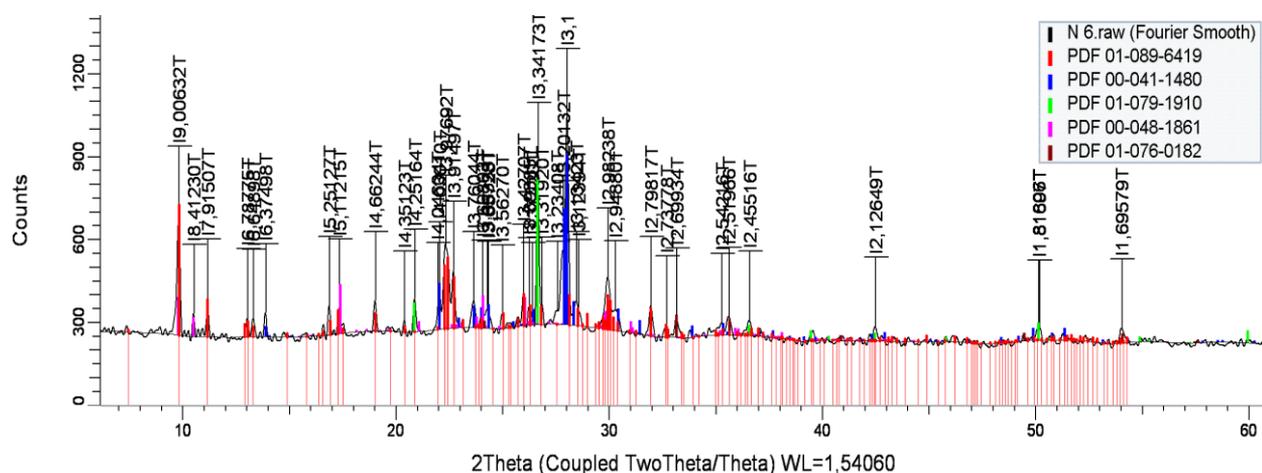


Рисунок 3.4 - Рентгеновский спектр поверхности не обработанного Шанханайского природного цеолита

Pattern #	Compound Name	Formula	S-Q
PDF 00-041-1480	Albite, calcian, ordered	(Na , Ca) Al (Si , Al) ₃ O ₈	43,38%
PDF 01-076-0182	Iron Oxide Hydroxide	Fe _{1.833} (O H) _{0.5} O _{2.5}	2,25%
PDF 01-089-6419	Heulandite-Na	Na _{1.56} H _{2.34} Al _{1.32} (Al _{7.86} Si _{28.14} O ₇₂) (H ₂ O) _{28.56}	35,05%
PDF 00-048-1861	Makatite, syn	Na ₂ Si ₄ O ₈ (O H) ₂ · 4 H ₂ O	6,56%
PDF 01-079-1910	Quartz, syn	Si O ₂	12,76%

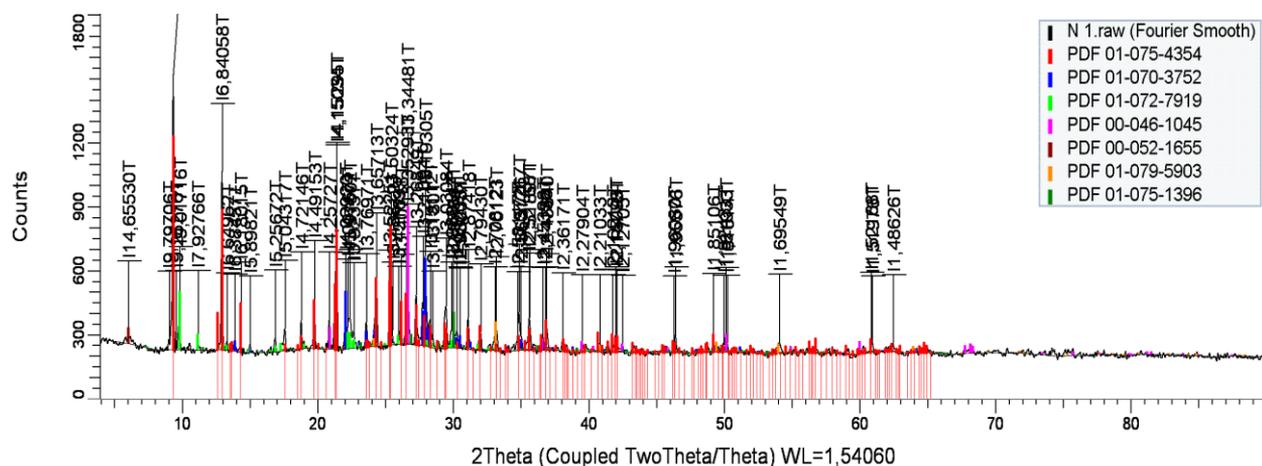


Рисунок 3.5 - Рентгеновский спектр поверхности цеолита обработанного 1,0 % ПАК (полиакриловая кислота)

Color	Index	Pattern #	Compound Name	Formula	S-Q
Red	1	PDF 01-075-4354	Laumontite	Ca Al ₂ Si ₄ O ₁₂ (H ₂ O) _{3.02}	41,47%
Blue	2	PDF 01-070-3752	Albite	(Na _{0.98} Ca _{0.02}) (Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈)	29,70%
Magenta	4	PDF 00-046-1045	Quartz, syn	Si O ₂	9,14%
Lime	3	PDF 01-072-7919	Clinoptilolite	Na ₈ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂) (H ₂ O) _{9.04}	7,00%
Dark Orange	6	PDF 01-079-5903	Hematite (Ti-bearing)	(Fe _{1.831} Ti _{0.169}) O ₃	6,21%
Green	7	PDF 01-075-1396	Wollastonite-2M	Ca Si O ₃	4,69%
Dark Red	5	PDF 00-052-1655	Aerinite	((Fe + ₂ , Fe + ₃ , Al) ₃ Mg ₃ (Ca , Na) ₄ (Si _{13.5} Al _{4.5} O ₄₂) (O H) ₆) · 11.3 H ₂ O	1,79%

3.3 Изучение реакции синтеза этил-трет-бутилового эфира из изобутилена и этилового спирта

Нами было изучено влияние количества полиакриловой кислоты в каталитической системе полимер/природный цеолит на выход ЭТБЭ при различных температурах. С этой целью были приготовлены 2 системы с содержанием ПАК 0,5 % и 1 % к цеолиту. Реакция получения ЭТБЭ из изобутилена и этилового спирта в присутствии этих систем изучена в интервале температур 50 - 90°C. Результаты представлены в (таблице 3.1).

Из анализа результатов следует, что увеличение содержания ПАК от 0,5% до 1 % повышает выход ЭТБЭ во всем интервале исследуемых температур. Изучение влияния температуры на выход ЭТБЭ показало, что максимальный выход продукта наблюдается при 70°C при использовании обеих

каталитических систем. Однако при 1 % ПАК выход значительно выше, чем при 0,5 % ПАК, поэтому в дальнейших экспериментах была использована каталитическая система, содержащая 1 % ПАК.

Таблица 3.1 Основной состав продуктов реакции взаимодействия изобутилена и этилового спирта на катализаторах h =7 см.

	T, °C	1-Propene, 2-methyl- %	Ethyl alcohol, %	2-Propanol, 2-methyl- %	Propane, 2-efhoxy - 2- methyl- %	1-Pentene, 2,4,4-tri methyl- , %	K, % Ethyl alcohol
Промышленный Purolite CT-275	70	2,36	21,63	2,57	72,88	0,25	88,37
0,5% ПАК/ цеолит	50						
	60						
	70	6,82	87,92	0,46	4,78	-	12,08
	80	4,62	93,49	0,53	1,33	-	6,51
	90	5,63	93,45	0,23	0,66	-	6,55
1% ПАК/цеолит	50	3,5	93,93	0,16	2,25	0,05	6,07
	60	5,66	91,73	0,2	2,40		8,27
	70	9,32	69,85	0,83	19,74	0,24	30,15
	80	0,79	89,94	0,68	8,31	0,12	10,06
	90	0,44	92,73	0,75	6,03	-	7,27

Далее было изучено влияние высоты слоя катализатора на выход ЭТБЭ. С этой целью были проведены аналогичные исследования в сопоставимых условиях с высотой слоя катализатора 10 см. Результаты представлены в (таблице 3.2).

Таблица 3.2 Основной состав продуктов реакции взаимодействия изобутилена и этилового спирта на катализаторах h =10 см.

	T, °C	1-Propene, 2-methyl- %	Ethyl alcohol, %	2-Propanol, 2-methyl- %	Propane, 2-efhoxy - 2- methyl- %		K, % Ethyl alcohol
Промышленный Purolite CT-275	70	2,67	68,73	12,25	15,83		31,27
1% ПАК/цеолит	60	11,93	85,86	0,07	1,9		14,14
	70	6,60	90,87	0,019	2,19		9,13
	80	4,83	93,61	-	1,55		6,39
	90	10,16	87,13	0,07	2,53		14,87

Из сравнения результатов (таблицы 3.1 и 3.2) следует, что увеличение слоя от 7 см до 10 см не приводит к увеличению выхода продукта. Наиболее оптимальной является высота слоя катализатора 7 см.

3.4 Исследование цеолитного катализатора с помощью хроматографического метода

Анализ продуктов реакции осуществляли хроматографическим методом на хроматографе Agilent 6890N, с использованием детектора масс-селективного, азотно-фосфорный. Изготовитель фирма «Agilent Technologies» США. Хроматограммы чистых веществ и смеси при 70°C представлены на (рисунках 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 и 3.11).

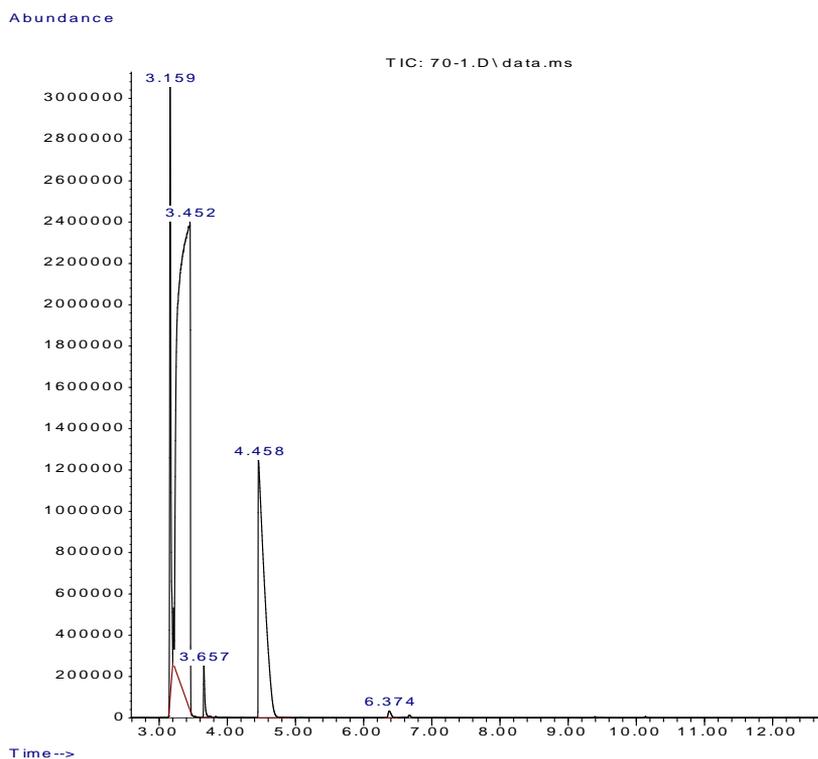
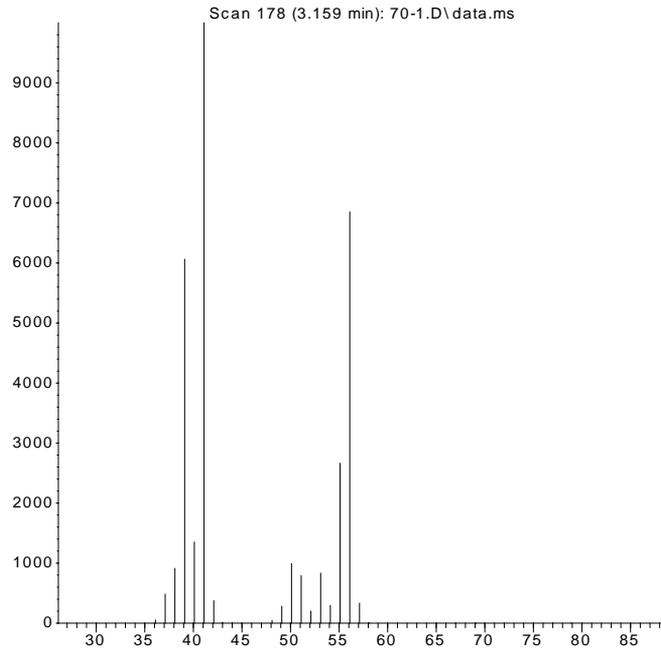


Рисунок 3.6 – Хроматограмма смеси при 70°C

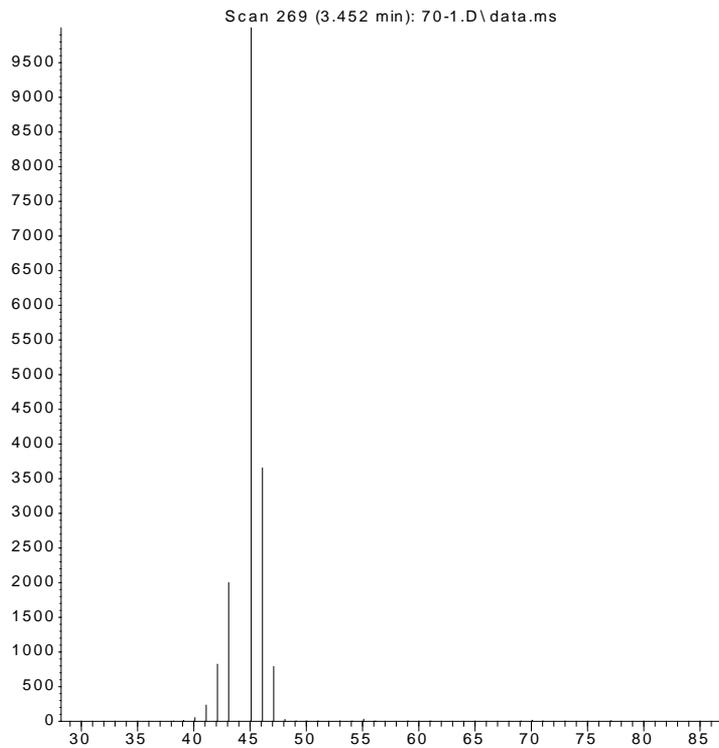
Abundance



m/z-->

Рисунок 3.7 – Хроматограмма 1-Пропене, 2-methyl

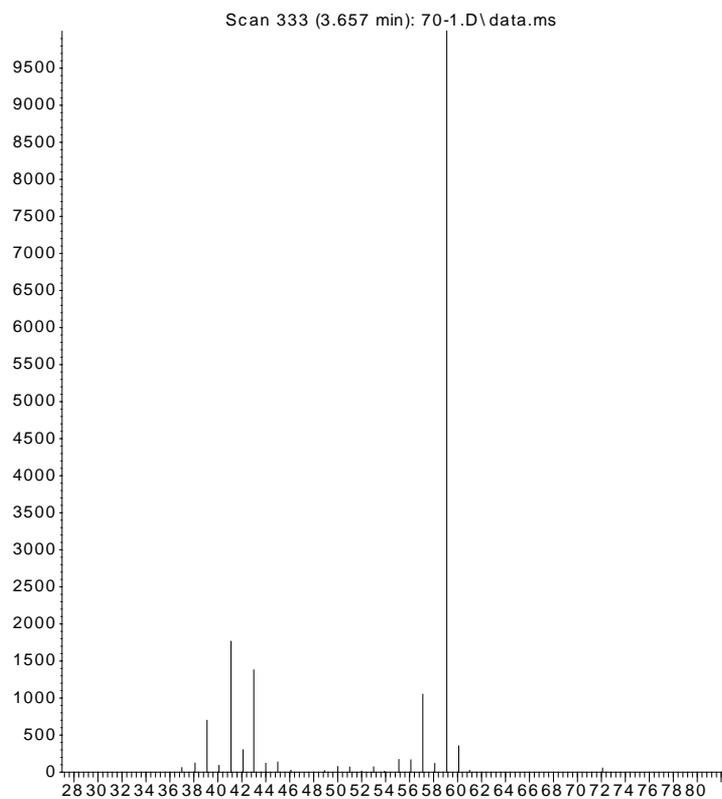
Abundance



m/z-->

Рисунок 3.8 – Хроматограмма Ethyl alcohol

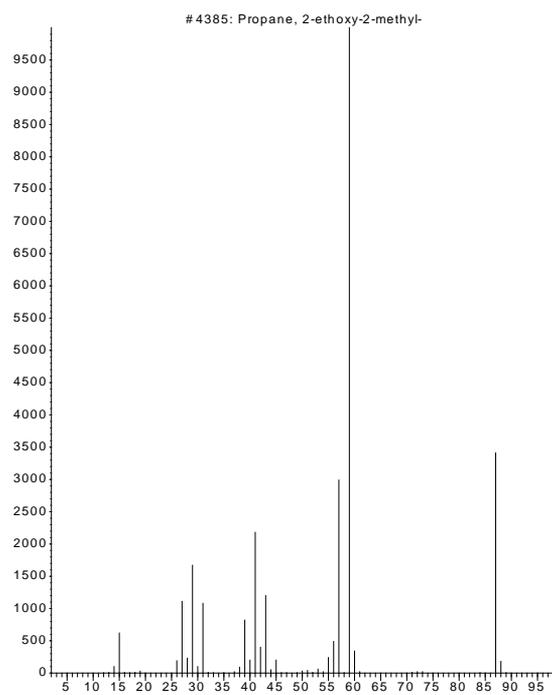
Abundance



m/z-->

Рисунок 3.9 – Хроматограмма 2-Propanol, 2-methyl

Abundance



m/z-->

Рисунок 3.10 – Хроматограмма Propane, 2-efhoxy -2- methyl

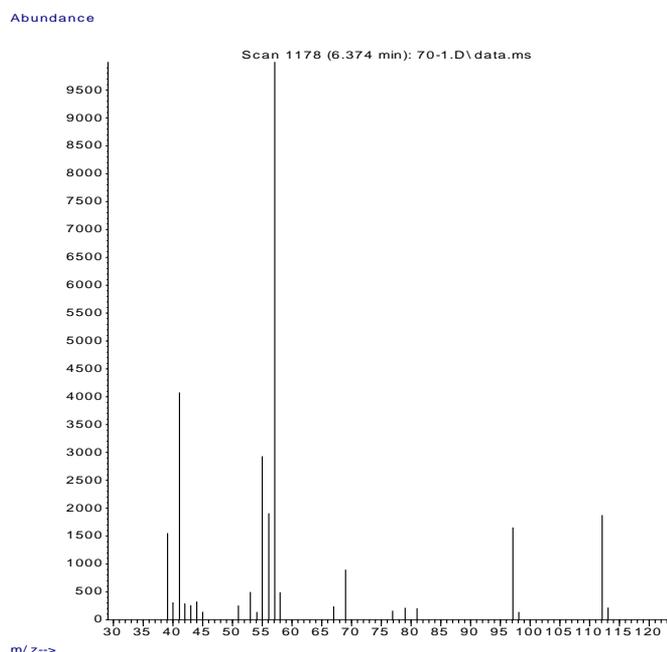


Рисунок 3.11 – Хроматограмма 1-Pentene, 2,4,4-tri methyl

3.5 Анализ качества бензина с добавлением этил-трет-бутилового эфира

После получения и анализа полученной композиции проводится проверка на увеличение октанового числа бензина АИ-92 на анализаторе качества нефтепродуктов SHATOX SX-300. Результаты анализа приведены в (таблице 3.3), где представлены значения октанового числа с добавлением эфирсодержащей композиции.

RON - Research Octane Number (исследовательский метод)

MON - Motor Octane Number (моторный метод)

AKI - Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент)

Таблица 3.3 Результаты изменения октанового числа

Образец	RON	MON	AKI
Бензин АИ - 92	84,8	79,9	82,3
ПАК 1 % при 50°C	96,2	86,2	91,2
ПАК 1 % при 60°C	96,4	86,5	91,4
ПАК 1 % при 70°C	97,3	87,3	92,3
ПАК 1 % при 80°C	95,6	85,6	90,6
ПАК 1 % при 90°C	96,0	86,0	91,0

Из результатов следует, что полученная композиция, содержащая этил-трет-бутиловый эфир, повышает октановое число бензина. Следует отметить, что наивысшее значение октанового числа наблюдается при добавлении композиции, полученной при 70°C, октановое число увеличилось с 82,3 до 92,3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проделанного исследования можно заключить, что синтез этил-трет-бутилового эфира на цеолитном катализаторе с полимерным носителем является перспективным направлением в области производства кислородсодержащих добавок, так как цеолитный катализатор является природным, а следовательно легкодоступным.

В процессе выполнения дипломной работы было достигнуто решение поставленных задач.

Практическая значимость данного исследования состоит в возможности применения данного катализатора для производства этил-трет-бутилового эфира.

Выводы:

1. В присутствии цеолитного катализатора синтезирован этил-трет-бутиловый эфир.

2. Рассмотрено влияние температуры на выход ЭТБЭ. Найдено, что оптимальной температурой для получения этил-трет-бутилового эфира является 70°C.

3. Изучено влияние содержания ПАК на выход ЭТБЭ. Установлено, что двукратное увеличение пропорции полимер/цеолит приводит к повышению выхода ЭТБЭ в 4 раза (с 4,78 до 19,74 %).

4. Методом хроматографии проведен анализ продуктов реакции взаимодействия изобутилена и этанола. Найдено % содержание основного и побочных продуктов.

Таким образом, необходимые задачи были решены, поставленная цель достигнута. В заключении отметим, что в лаборатории, где проводилось выполнение дипломной работы, в основном проводится термический крекинг, а синтез этил-трет-бутилового эфира является новым перспективным направлением.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Список книг и монографий

1. Онойченко С. Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. – М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2003. – 64 с.
5. Рынок МТБЭ в России. Отраслевой обзор Академии Конъюнктуры Промышленных Рынков, 2010. – 76 с.
17. Патриляк К. И., Сидоренко Ю. Н., Бортышевский В. А. Алкилирование на цеолитах. – К.: Наук. думка, 1991. – 176 с.
23. R. González, Doctoral Thesis, University of Barcelona, 2011.
37. Топчиева К.В., Тхоанг Хо Ши. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1976. 167с.
38. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 266 с.
39. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – Москва: ООО “Принта”, 2010. – 288 с.
40. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезёма: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наукова думка, 1992. – 248 с.

Список периодических изданий

2. Donahue CJ, D’Amico T, Exline JA. Synthesis and characterization of a gasoline oxygenate, ethyl tert-butyl ether. *Journal of Chemical Education* 2002; 79: 724–6.
3. EPA. MTBE fact sheets #1: overview. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency; 1998.
4. EPA. Oxyfuels information needs. Wasghington, DC: U.S. Environmental Protection Agency; 1996.
6. Matsumoto N, Sano D, Elder. M. Biofuel initiatives in Japan: strategies, policies, and future potential. *Applied Energy* 2009;86(1): 69–76.
7. Fujii S, Yabe K, Furukawa M, Matsuura M, Aoyama. H. A one-generation reproductive toxicity study of ethyl tertiary butyl ether in rats. *Reproductive Toxicology* 2010; 30:414–21.
8. Ozbay N, Oktar N. Thermodynamic study of liquid phase synthesis of ethyl-tert-butyl ether using tert-butyl alcohol and ethanol. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2009; 54:3208–14.

9. Thiel C, Sundmacher K, Hoffmann U. Synthesis of ETBE: residue curve maps for the heterogeneously catalysed reactive distillation process. *Chemical Engineering Journal* 1997; 66:181–91.
10. Yang BL, Yang SB, Yao RQ. Synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol on strong acid cation-exchange resins. *Reactive and Functional Polymers* 2000; 44: 167–75.
11. Assabumrungrat S, Kiatkittipong W, Sevitoon N, Praserttham P, Goto S. Kinetics of liquid phase synthesis of ethyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and ethanol catalyzed by b-zeolite supported on monolith. *International Journal of Chemical Kinetics* 2002; 34:292–9.
12. Fite C, Iborra M, Tejero J, Izquierdo JF, Cunill F. Kinetics of the liquid-phase synthesis of ethyl tert-butyl ether (ETBE). *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1994; 33:581–91.
13. Streicher C, Asselineau L, Forestiere A. Separation of alcohol/ether/hydrocarbon mixtures in industrial etherification processes for gasoline production. *Pure and Applied Chemistry* 1995; 67:985–92.
14. Westphal GA, Krahl J, Bruning T, Hallier E, Bunger J. Ether oxygenate additives in gasoline reduce toxicity of exhausts. *Toxicology* 2010; 268:198–203.
15. Domingues, L, Pinheiro, CIC, Oliveira, NMC, Fernandes, J, Vilelas, A. Model development and validation of ethyl tert-butyl ether production reactors using industrial plant data. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012.
16. Kaiser EW, Andino JM, Siegl WO, Hammerle RH, Butler JW. Hydrocarbon and aldehyde emissions from an engine fueled with ethyl-t-butyl ether. *Journal of the Air and Waste Management Association* 1991; 41:195–7.
18. Vila M, Cunill F, Izquierdo J-F, Tejero J, Borra M. Equilibrium constants for ethyl tert-butyl ether liquid-phase synthesis. *Chemical Engineering Communications* 1993; 124:223–32.
19. Puziy AM, Poddubnaya OI, Kochkin YN, Vlasenko NV, Tsyba MM. Acid properties of phosphoric acid activated carbons and their catalytic behavior in ethyl-tert-butyl ether synthesis. *Carbon* 2010; 48:706–13.
20. Prior JMV, Loureiro JM. Residual thermodynamic properties in reactor modeling. *Chemical Engineering Science* 2001; 56:873–9.
21. Segovia JJ, Villamanán RM, MartAn MC, Chamorro CR, Villamanan MA. Thermodynamic characterization of bio-fuels: excess functions for binary mixtures containing ETBE and hydrocarbons. *Energy* 2010; 35:759–63.
22. O. Franc ,oisse, F.C. Thyron, *Chem. Eng. Process.* 30 (1991) 141–149.
24. Ozbau, N. Thermodynamic Study of Liquid Phase Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether Using tert-Butyl Alcohol and Ethanol / N. Ozbau, N. Oktar // *J.Chem. Eng. Data.* – 2005. – No. 10. – P. 2011-2016.
25. Bu-Lun Yang. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether from tert-Butyl Alcohol and Ethanol on Strong Acid Cation-Exchange Resins / Bu-Lun Yang, San-Ba Yang, Rui-qing Yao // *Reactive and Functional Polymers.* – 2000. – Issue 2. – P.167-175.

26. Umar M. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether with tert-Butyl Alcohol on Various Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, A. R. Saleemi, S. Quaise //Catalysis Communication. – 2008. – Issue. 9. – P. 721-727.

28. Oudshoorn, O. L., A novel structured catalyst packing for catalytic distillation of ETBE Chemical Engineering Science / O. L. Oudshoorn, M. Janissen, W. E. J. van Kooten, J. C. Jansen, H. van Bekkum, C. M. van den Bleek and H. P. A. Calis // 1999. – Issue 10. – Pages 1413-1418.

29. Poz´niczek J, Luban´ ska A, Micek-Ilnicka A, Mucha D, Lalik E, Bielan´ ski. A. TiO₂ and SiO₂ supported Wells-Dawson heteropolyacid H₆P₂W₁₈O₆₂ as the catalyst for ETBE formation. Applied Catalysis A: General 2006; 298:217–24.

30. Umar M, Patel D, Saha B. Kinetic studies of liquid phase ethyl tert-butyl ether (ETBE) synthesis using macroporous and gelular ion exchange resin catalysts. Chemical Engineering Science 2009; 64:4424–32.

31. Bielan´ ski A, Luban´ ska A, Micek-Ilnicka A, Poz´niczek J. Polyoxometalates as the catalysts for tertiary ethers MTBE and ETBE synthesis. Coordination Chemistry Reviews 2005; 249:2222–31.

32. Vlasenko NV, Kochkin YN, Topka AV, Strizhak PE. Liquid-phase synthesis of ethyl tert-butyl ether over acid cation-exchange inorganic-organic resins. Applied Catalysis A: General 2009; 362:82–7.

33. Larsen G, Lotero E, Marquez M, Silva H. Ethyl tert-butyl ether (ETBE) synthesis on H-mordenite: gas-phase kinetics and drifts studies. Journal of Catalysis 1995; 157:645–55.

35. Власенко Н.В., Кочкин Ю.Н., Швец А.В., Касьян Н.В. Цеолиты структуры бета - перспективные катализаторы синтеза этил-трет-бутилового эфира // катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. - Киев, 2008. № 1. С. 27-32.

36. Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Смирнов В.К. Кузнецов Е.В., Рахимов М. Н., Абрамов П. И., Ипатова Е. А. Получение этил-трет-бутилового эфира из биоспиртов на цеолитах // Башкирский химический журнал. - 2011. №2. - С.48 – 51.

Список патентов

27. Пат. 568698 США AC07C4109FI. Smith L. A. jr., Loescher M. E. Process for the Conversion of Tertiary Butyl Alcohol to Ethyl Tertiary Butyl Ether.

34. Пат. 2327682 Российская Федерация. Способ получения этил-трет-бутилового эфира /Смирнов В.А., Шляпников А.М., Чуркин В.Н., Бубнова И.А., Бубенко В.Б., Стряхилева М.Н., Карпов И.П.; опублик 2008.