

УДК 66.095.261.4:661

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА. ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ

© 2013 М.В. Шураев, Т.Н. Нестерова, Е.В. Головин

Самарский государственный технический университет.

Поступила в редакцию 11.12.2013

Поставлен эксперимент олигомеризации изобутилена на сульфокатионитах Tulsion 66 MP и Amberlyst 36 dry. На основе экспериментальных данных олигомеризации изобутилена выполнена идентификация компонентов реакционной массы.

Ключевые слова: *олигомеризация, изобутилен, идентификация, сульфокатионит*

Углубление переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах ведет к увеличению выработки газовых фракций. Широкое распространение получили технологии производства метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), алкилирования изобутана бутенами. Однако в связи с экологическими проблемами масштабного использования МТБЭ нефтехимическая промышленность в настоящее время ищет замену. Олигомеризация олефинов является достойной альтернативой производству МТБЭ. Ряд технологий позволяют использовать существующее оборудование и сырье установок МТБЭ. Изучение олигомеризации занимает особое место среди процессов нефтепереработки и нефтехимии. В мире реализовано большое количество промышленных установок, основанных на технологии ведущих мировых компаний, таких как UOP (процесс Platforming), Neste Oil и Kellogg Brown & Root (процесс NExOCTANE), Axens (процесс Selectopol и Polynaphtha), «Süd-Chemie» (процесс «COD»). Наибольшим октановым числом обладают три- и тетразамещенные октаны, на их получение направлены основные процессы олигомеризации. Знание состава реакционных масс позволит прогнозировать характеристику товарного продукта. Данная работа посвящена идентификации компонентов олигомеризации изобутилена на перспективных сульфокатионитах.

Экспериментальная часть. Изучены олигомеризация изобутилена и превращения димеров изобутилена на сульфокатионитах Tulsion 66 MP, Amberlyst 36 Dry. Изобутилен предоставлен

УК «Санорс» и имел содержание основного вещества 99,99% масс., димеры содержали 85,0% 2,4,4-триметилпентена-1 (ТМП-1) и 14,5% масс. 2,4,4-триметилпентена-2 (ТМП-2). Олигомеризация изобутилена выполнена в герметичных цилиндрических реакторах периодического действия из молибденового стекла. Загрузка реактора выполнялась следующим образом. Реактор герметизировался и охлаждался до температуры 258 К, затем в него подавался газообразный изобутилен, где он сжижался. Нагрев реакционной массы осуществляли в жидкостном термостате ТЖ-ТС-01 в диапазоне 293-368 К, точность поддержания температуры $\pm 0,1$ К. Превращения ТМП изучены в диапазоне 293-403 К (± 1 К) в таких же реакторах, в качестве разбавителя использовался циклогексан (шестикратное разбавление ТМП), катализаторы Tulsion 66 MP, Amberlyst 36 Dry (10-30% масс.).

Жидкие продукты анализировали методом газовой жидкостной хроматографии (ГЖХ) на программно-аппаратном комплексе «Хроматэк-аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой с привитой фазой SE-30 – 50 м x 0,25 мм, давление на входе – 1,5 атм., газ-носитель – гелий, объем пробы 0,1 мкл, время анализа – 40 мин., точность поддержания температуры в термостате колонок $\pm 0,2$ К. Анализ состава реакционных масс выполнен методом хромато-масс-спектрометрического анализа на кафедре «Органической химии» Самарского государственного технического университета на приборе TermoFinnigan Trace DSQ в условиях электронной ионизации 70 eV с базой NIST 2002, Xcalibur 1.31. Sp.5.

Обсуждение результатов. На рис. 1а, 1б представлены хроматограммы олигомеризации изобутилена. Диапазон от 8 до 16 мин. исключен, поскольку компоненты в этой области отсутствуют. Хроматограмма продуктов (рис. 1а,

Шураев Максим Васильевич, аспирант. E-mail: mdgeik@gmail.com

Нестерова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза». E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Головин Евгений Валерьевич, научный сотрудник кафедры «Органическая химия». E-mail: Jeolnmr@dmail.com

1б) состоит из двух групп изомеров. Первая группа представлена основными компонентами 1 и 2, которые соответствуют имеющимся у нас ТМП-1 и ТМП-2. Масс-спектры компонентов 1 и 2 приведены на рис. 2, совпадают с указанными в базе NIST и, таким образом, свидетельствуют об их индивидуальности во всем температурном и временном диапазонах выполненного нами химического эксперимента.

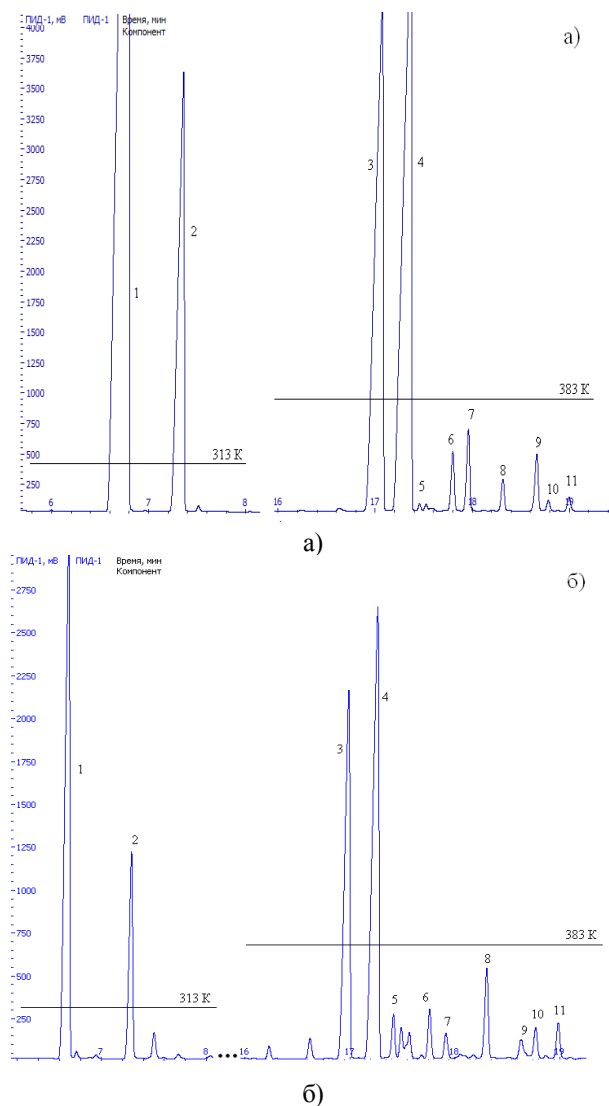


Рис. 1. Хроматограмма продуктов олигомеризации изобутилена на Amberlyst 36 Dry в условиях: а) 323 К, время контакта 15,2 мин., б) 353 К, время контакта 1,2 мин.

В условиях олигомеризации изобутилена и превращений ТМП при низких температурах в области димеров образуются только ТМП-1 и ТМП-2 (рис. 1а). При достижении 343 К и времени контакта свыше 1 мин. на Amberlyst 36 Dry наблюдается появление изомерных компонентов (рис. 1б). Однако даже при 368 К и времени контакта 55 мин. в продуктах преобладают ТМП-1 и ТМП-2. Для катализатора Tulsion 66 MP, в исследуемом интервале 293 - 368 К, образования изомерных компонентов не наблюдается.

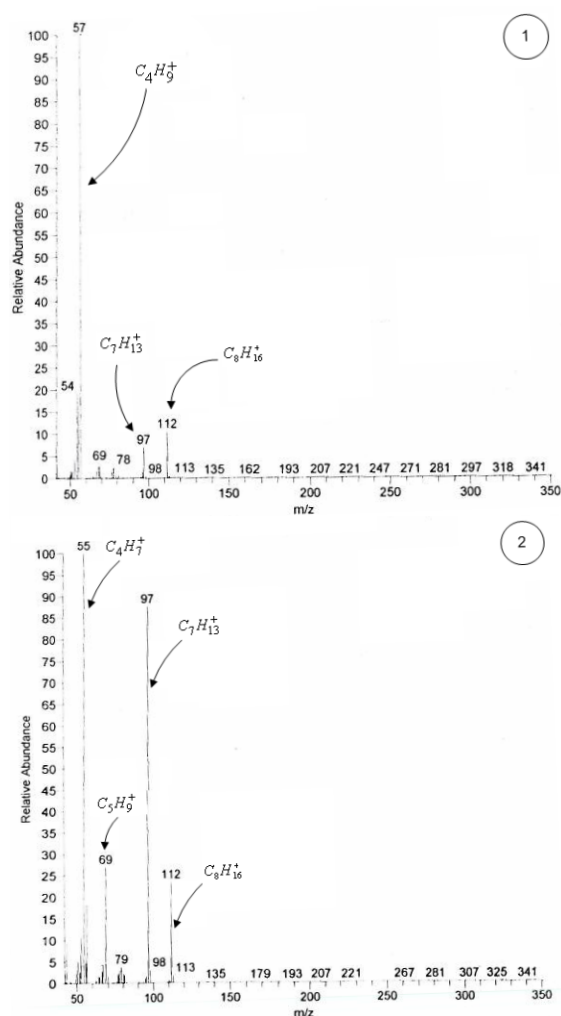
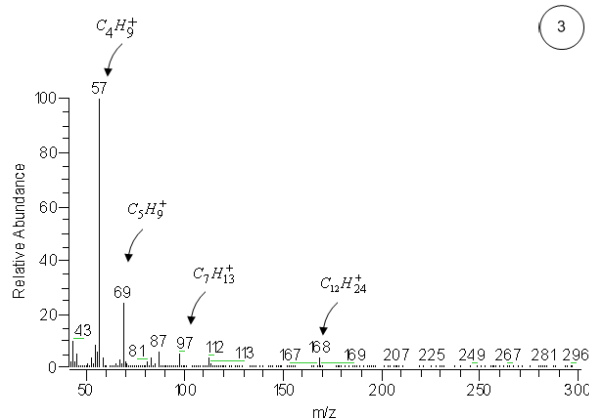


Рис. 2. Масс-спектры соединений №1, 2 (рис. 1): 1 - 2,4,4-триметилпентен-1; 2 - 2,4,4-триметилпентен-2

Вторая группа (рис. 1а, 1б) представлена компонентами 3-11 (рис. 3). Масс-спектры соединений 3, 4, 11 аналогичны приведенным в базе NIST. Компоненты 7 и 8 идентифицированы как 2,4,4,6,6-пентаметилгептен-2 (ПМГ). Пик 7 имеет низкую концентрацию – цис-2,4,4,6,6-ПМГ-2, пик 8 имеет высокую концентрацию – транс-2,4,4,6,6-ПМГ-2.



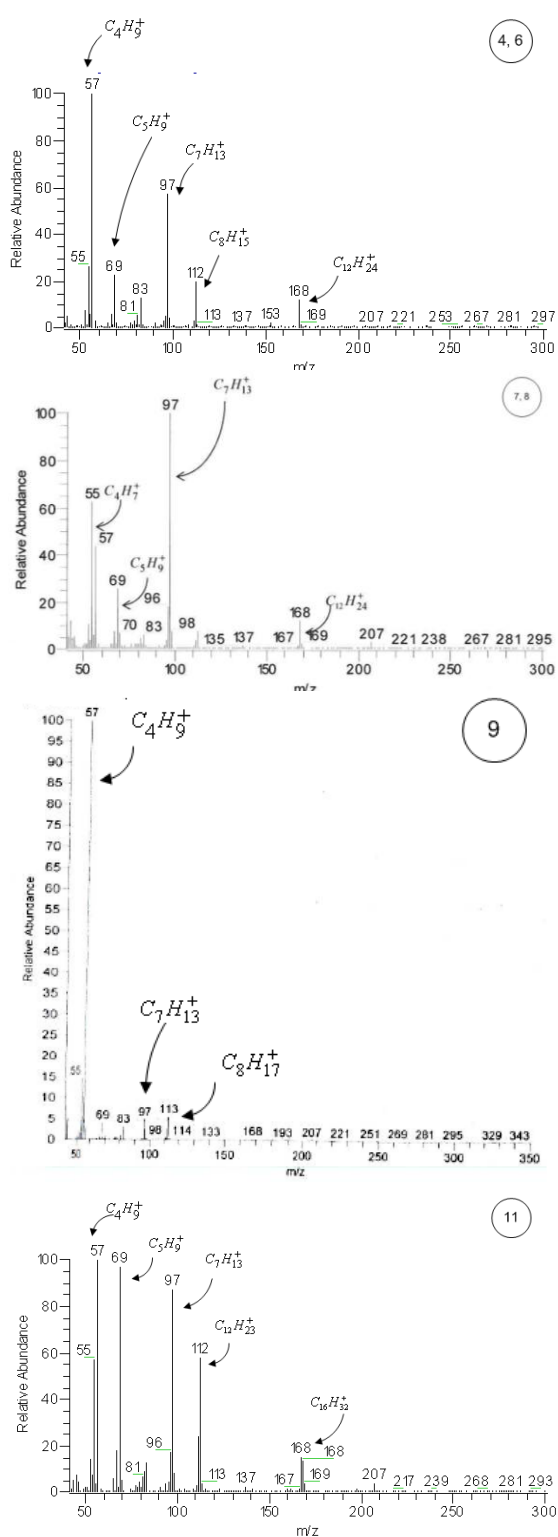


Рис. 3. Масс-спектры соединений 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11: 3 – 2,2,6,6-тетрамethyl-4-метилгептан; 4 – 2,2,4,6,6-ПМГ-3-транс; 6 – 2,2,4,6,6-ПМГ-3-цис; 7 – 2,4,4,6,6-ПМГ-2-цис; 8 – 2,4,4,6,6-ПМГ-2-транс; 9 – 2,4,4,6,6-ПМГ-1; 11 – 2,5,7,7-тетрамethylоктен-3

При температуре выше 333 К и времени контакта более 9 мин. наблюдается увеличение концентрации изомеров 6-11, но доминирующими в группе тримеров остаются изомеры 3 и 4

(рис. 1а, 1б). Превращения диизобутиленов не сопровождаются образованием тримеров, однако интенсивно накапливаются тетрамеры изобутилена (рис. 4а). При низких температурах в системе преобладают компоненты 12, 14, 16. По достижении 373 К и времени реакции 70 мин ситуация меняется (рис. 4а, 4б). Компонент 12 остается преобладающим в группе, концентрация компонента 15 существенно возрастает. С увеличением жесткости процесса содержание всех компонентов, кроме 12 и 15, снижается практически до нуля. Масс-спектры соединений 12, 14, 15, 16, 17, 18 приведены на рис. 5. Масс-спектр изомера 14 аналогичен приведенному в базе NIST.

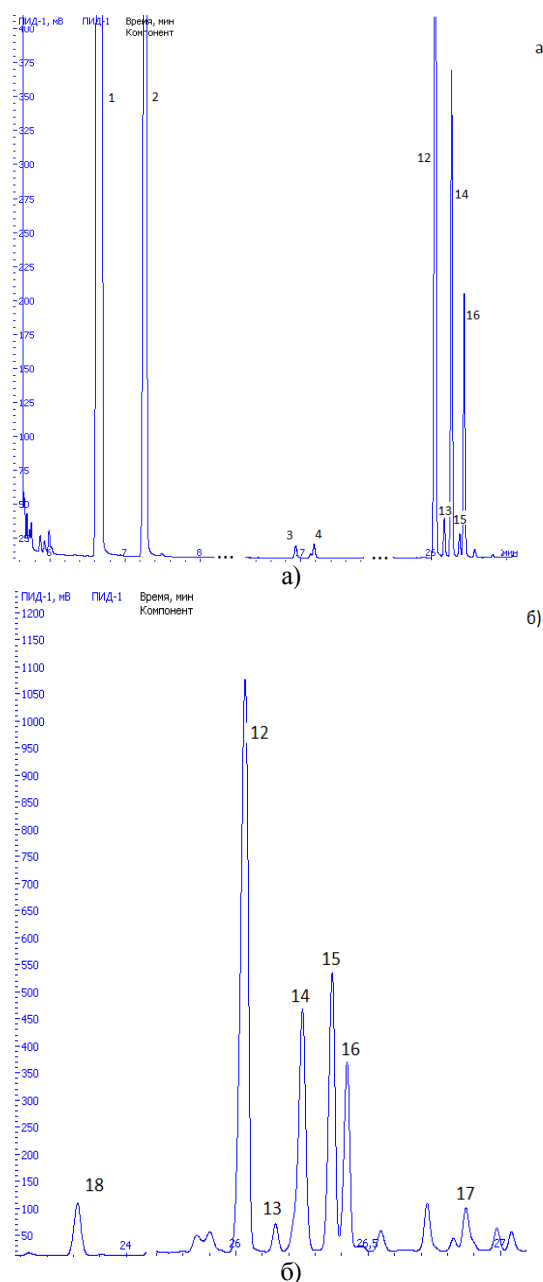


Рис. 4. Хроматограмма продуктов олигомеризации диизобутиленов: а) 323 К, время реакции 85 мин., б) 373 К, время реакции 70 мин.

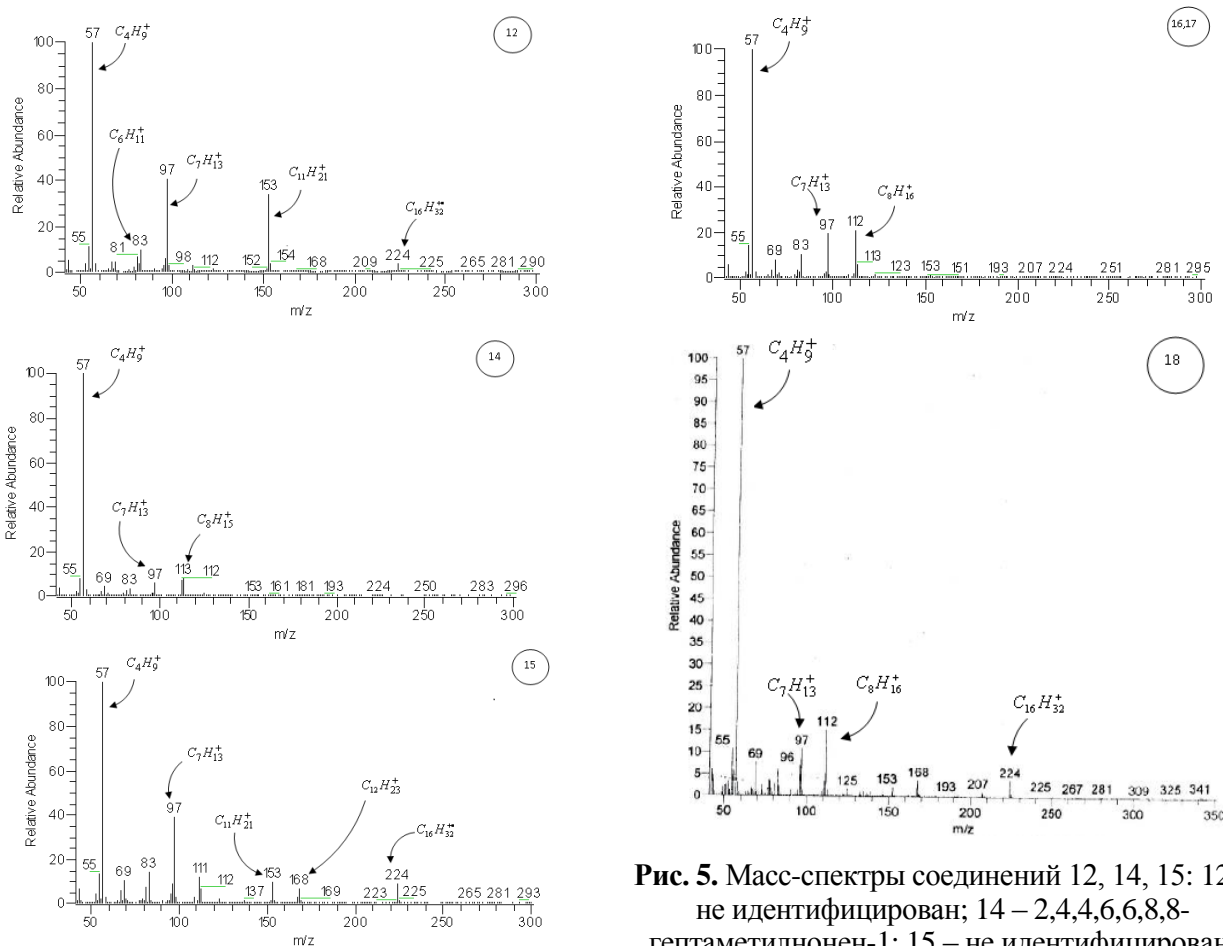


Рис. 5. Масс-спектры соединений 12, 14, 15: 12 – не идентифицирован; 14 – 2,4,4,6,6,8,8-гептаметилнонен-1; 15 – не идентифицирован; 16 – 2,2,4,6,6,8,8-гептаметилнонен-3-транс; 17 – 2,2,4,6,6,8,8-гептаметилнонен-3-цис; 18 – 2-(2,2-диметилпропил)-4,4,6,6-тетрамтилгептен-1

При увеличении температуры до 373 К и времени реакции 70 мин протекает деструкция тетрамеров. Отщепление изобутилена от тетрамеров ведет к образованию тримеров в значительных количествах (рис. 6).

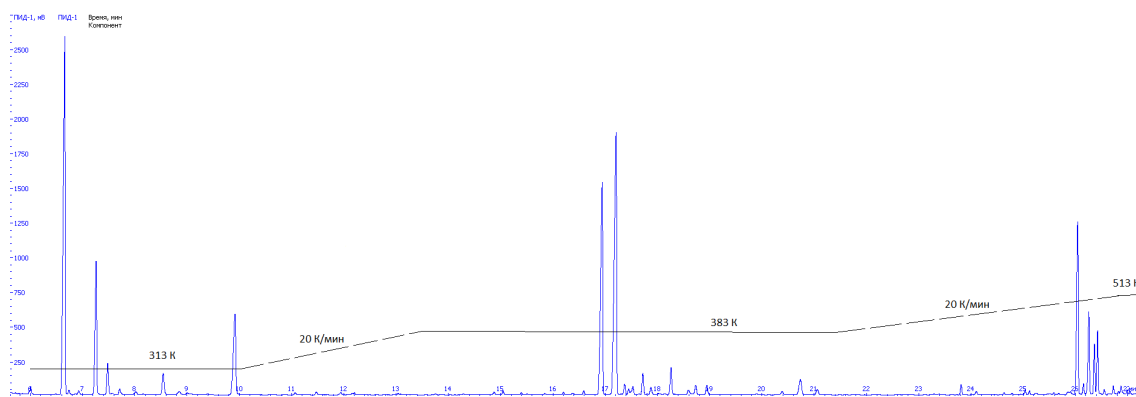


Рис. 6. Хроматограмма продуктов превращения ТМП на Amberlyst 36 Dry, 373 К, время реакции 70 мин.

Выводы:

1. В продуктах олигомеризации изобутилена на катализаторах Tulsion 66 MP и Amberlyst 36 Dry, были идентифицированы следующие компоненты: 2,4,4-триметилпентен-1, 2,4,4-триметилпентен-2, 2,2,6,6-тетрамтил-4-метилгептан, 2,2,4,6,6-ПМГ-3-транс, 2,2,4,6,6-

ПМГ-3-цис, 2,4,4,6,6-ПМГ-2-цис, 2,4,4,6,6-ПМГ-2-транс, 2,4,4,6,6-ПМГ-1, 2,5,7,7-тетрамтил-октен-3, 2,4,4,6,6,8,8-гептаметилнонен-1, 2,2,4,6,6,8,8-гептаметилнонен-3-транс, 2,2,4,6,6,8,8-гептаметилнонен-3-цис, 2-(2,2-диметилпропил)-4,4,6,6-тетрамтилгептен-1.

2. Олигомеризация изобутилена на катализаторах Tulsion 66 MP и Amberlyst 36 Dry в диапазонах 293-368 К, 293-343 К соответственно протекает с образованием 2,4,4-триметилпентена-1, 2,4,4-триметилпентена-2.

3. Олигомеризация 2,4,4-триметилпентена-1 и 2,4,4-триметилпентена-2 в диапазоне 293-323 К протекает селективно с получением димерных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. NIST Chemistry WebBook [электронный ресурс], <http://webbook.nist.gov>.
2. National institute of Advanced Industrial Science and Technology [электронный ресурс]. <http://www.aist.go.jp>

OLIGOMERIZATION OF ISOBUTYLENE. IDENTIFICATION OF COMPONENTS IN REACTIONARY WEIGHT

© 2013 M.V. Shuraev, T.N. Nesterova, E.V. Golovin

Samara State Technical University

Experiment of an oligomerization of isobutylene on the sulfocationitakh of Tulsion 66 MP and Amberlyst 36 dry is put. On the basis of experimental data of an oligomerization of isobutylene identification of components of reactionary weight is executed.

Key words: *oligomerization, isobutylene, identification, sulphocationite*

Maxim Shuraev, Post-graduate Student. E-mail: mdgeik@gmail.com

Tatiana Nesterova, Candidate of Chemistry, Professor at the Department "Technology of Organic and Petrochemical Synthesis". E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Evgeniy Golovin, Research Fellow at the Department "Organic Chemistry". E-mail: Jeolnmr@dmil.com