

Винахід, що пропонується, належить до способу одержання симетричних етерів загальної формули $C_xH_{2x+1}-O-C_xH_{2x+1}$ ($x=1-4$ - кількість атомів вуглецю в молекулі спирту), які мають широке застосування при виробництві високооктанових присадок до бензинів, органічних розчинників та екстрагентів.

Серед відомих способів одержання симетричних етерів найпоширенішим є спосіб міжмолекулярної дегідратації відповідних спиртів під дією різних водовіднімаючих засобів, в якості яких можуть виступати концентровані мінеральні кислоти (сірчана, фосфорна), органічні сульфокислоти або деякі зневоднені солі (сульфат алюмінію, сульфат міді, фосфат алюмінію, хлорид цинку, алюмінієві квасці), гетерополікислоти та їх солі [1, 2], оксиди металів -алюмінію, торію, каолін [3]. Сірчаноокислотний спосіб одержання етерів проводять при температурах 5-50°C та тисках 0,2-1,0МПа [1]. Головним недоліком його є низька селективність процесу, зумовлена паралельним перебігом побічної реакції внутрішньомолекулярної дегідратації спиртів з одержанням олефінів. Полімеризація останніх призводить до утворення значної кількості кислих гудронів, що важко утилізуються. Цього недоліку позбавлені процеси, які протікають у присутності твердих кислотних оксидів, проте для їх здійснення потрібні великі енергетичні затрати (температура реакції становить 250-270°C), до того ж ступінь конверсії спирту в етер і селективність процесу на таких каталізаторах невеликі [3]. Більш перспективними каталізаторами дегідратації спиртів в етери є полімерорганічні сульфокатіони. процес дегідратації на яких проводиться в проточному реакторі при температурах 100-200°C та невеликому надлишковому тиску [4]. Головним недоліком останнього способу є низький ступінь конверсії спирту в етер та селективність каталізатора.

Існує комбінований спосіб одержання етерів, який здійснюють в одному реакторі з реакцією гідратації олефінів та з використанням того самого каталізатора [5]. Перевагою цього способу є гальмування побічної реакції внутрішньомолекулярної дегідратації спирту. Ефективність процесу підвищується, якщо в реакційну суміш (вода-пропен) додатково додається спиртовий розчин. Реалізація останнього потребує ускладнення устаткування для проведення процесу, що пов'язано з введенням до складу установки одержання етерів додаткової ректифікаційної колони з необхідним обладнанням до неї, що негативно впливає на собівартість етеру [5]. Найбільш близьким до способу одержання етерів, що пропонується, є спосіб одержання діізопропілового етеру з ізопропілового спирту, що містить не більше 20% води, на твердих кислотних каталізаторах (краще на β -цеоліті) при температурах 90-200°C та тисках 0,45-7,0МПа [6]. Цей спосіб не передбачає дегідратацію спиртових розчинів, що містять більше 20 % води, а також не дозволяє досягти ступеня конверсії спирту і селективності за етером вищих 65%.

Мета винаходу - створення способу одержання етерів із спиртів ступенем конверсії спирту до 80% і селективністю реакції за етером до 90%.

Поставлена мета вирішується способом одержання етерів загальної формули $C_xH_{2x+1}-O-C_xH_{2x+1}$ ($x=1-4$ - кількість атомів вуглецю в молекулі спирту) шляхом дегідратації відповідних спиртів при температурах 70-180°C та тисках 0,1-10,0МПа в реакційній зоні, утвореній двома каталітичними протонопровідними сульфованими або фторсульфованими полімерорганічними мембранами, до якої, поряд з реакційною сумішшю спирт/вода, зі швидкістю 0,001-0,10моль/л_{каталіз.} год постійно подається водень, іонізація якого на електродах з високорозвиненою поверхнею (від 200м²/г), вкритою шаром чорної палладію, платини, нікелю (або їх суміші) товщиною не менше 20мкм, спричиняє створення крізь мембрани протонних струмів, що дозволяє підвищити ступінь конверсії спирту до 80% і селективність реакції за етером до 90%.

Реакційний простір утворений двома протонопровідними мембранами M_1 і M_2 (рисунок, позиції 1 і 2 відповідно), що виконують функції провідників протонів та каталізаторів реакції дегідратації, а, крім того, розподіляють весь робочий простір на три зони: одну реакційно-анодну (I) і дві катодні (II) (див. рисунок). Низькопотенційне постійне електричне поле створюють за допомогою зовнішніх джерел живлення E_1 і E_2 , від яких між анодом 3 і катодами 4 подані напруги U_1 і U_2 . Вихідні реагенти - розбавлений водою спирт та водень - подаються в реакційно-анодну зону (I), в якій під дією прикладеної напруги відбувається виникнення електричного струму, зумовленого розщепленням на палладійованій поверхні анода молекулярного водню на атоми і подальшого окиснення останніх з утворенням електронів і протонів. Електрони спрямовуються до зовнішньої ділянки електричного ланцюга, а протони під дією накладених напруг U_1 та U_2 утворюють протонні струми I_1 та I_2 крізь мембрани M_1 і M_2 , які спрямовуються до сусідніх катодних камер (II). Транспорт протонів крізь мембрани M_1 і M_2 здійснюється у вигляді гідроксоній-іонів типу $H^+ \cdot nH_2O$. Кількість перенесених молекул води (n) залежить від хімічного складу і структури мембрани, від зовнішніх умов (температури, тиску), а також від значення прикладеної напруги U_1 та U_2 між анодом 3 і катодами 4, швидкості гомолітичного розкладу та іонізації молекул водню на аноді 3 та рекомбінації перенесених протонів на катодах 4. Температура в анодній (I) і катодних (II) зонах однакова, тому значення швидкості іонізації водню на аноді 3 і рекомбінації його на катодах 4 співпадатимуть. Отже, результуюча швидкість перенесення водню з реакційно-анодної (I) до катодних (II) камер буде залежати лише від активності каталізатора розщеплення водню (поверхні аноду) та транспортних властивостей мембран, крізь які протони переносяться з реакційно-анодної до катодних камер (рисунок). В катодних камерах (II) на відповідних катодах відбувається відновлення водню і вивільнення води. Таким чином, наявність протонного струму, спрямованого з реакційно-анодної (I) до катодних (II) камер, сприяє концентруванню спирту в реакційно-анодній зоні (I), що полегшує перебіг міжмолекулярної дегідратації спирту у присутності сильнокислотних мембранних каталізаторів з утворенням етеру. Постійне вилучення води у вигляді протонуваних аквакомплексів із зони реакції забезпечує збереження стабільності ступеня гідратації та, відповідно, ступеня кислотності активних центрів каталізатора. Утворений концентрований розчин етеру та спирту, що не прореагував, з реакційно-анодної камери (I) подається в сепаратор низького тиску, де відокремлюється від водню. Вода з домішками спирту у суміші з утвореним на катодах воднем з катодних зон (II) надходять до другого сепаратора для відокремлення газової фази. Рідка фаза з першого сепаратора після газохроматографічного аналізу спрямовується на ректифікацію для виділення етеру. Спирт, що не прореагував, та водень повертаються в реактор у вигляді рециркулю.

Каталітична реакція міжмолекулярної дегідратації спиртів, як відомо, протікає на сильнокислотних центрах Бренстеда. Сила кислотних центрів залежить від кількості адсорбованих на них молекул води. Відмітною ознакою способу одержання етерів, що заявляється, є створення двома протонопровідними каталітичними мембранами реакційно-анодної зони, розміщеної в низькопотенційному електричному полі, в якому створено сприятливі умови для перебігу реакції міжмолекулярної дегідратації спиртів шляхом вилучення води із зони реакції та підтримання стабільності сили кислотних центрів каталітичних мембран завдяки постійній рециркуляції водню крізь реакційну зону.

Порівняльне співставлення відмітних суттєвих ознак технічного рішення, що заявляється, з відомими, зроблене в результаті проведеного патентного пошуку, показало, що конструкція, яка містить реакційно-анодну зону, створену двома протонопровідними мембранами, розміщеними в постійному електричному полі (напруга 0,5-30.0В) з постійною рециркуляцією крізь реакційну зону молекулярного водню як джерела протонів, в способі одержання синтетичних етерів, що заявляється, відповідає вимогам винахідницького рівня та критерію "новизна".

Для реалізації запропонованого способу одержання етерів дегідратацію спиртів здійснювали в мембранному реакторі, принципова схема якого показана на рисунку. Анод 3, виконаний як система сіток із нержавіючої сталі, поверхня яких вкрита шаром паладію товщиною до 20мкм, розміщений у внутрішньому просторі діелектричного кільця 5, в яке вмонтовано трубопроводи для подачі сировини і відведення продуктів реакції. До кільця з двох боків примикають дві протонопровідні мембрани 1 і 2 та відповідні катоди 4, конструкція яких аналогічна конструкції анода 3. До електродів від зовнішніх джерел живлення E_1 та E_2 подається постійна напруга U_1 та U_2 . Значення накладених напруг U_1 та U_2 та відповідних сил струму I_1 та I_2 контролюють вольтметрами і амперметрами, включеними в електричну схему. Вся система герметизується за допомогою двох фланців. Нагрівання реактора здійснюється електропечами, а температура контролюється за допомогою термопар.

За основний критерій оцінки активності мембранних каталізаторів в способі одержання етерів, що пропонується, обрано:

- значення загальної конверсії спирту в реакції дегідратації, що проводилася протягом 6 годин;
- селективність реакції за етером.

Приклади, що наведено нижче (див. таблицю), демонструють реалізацію запропонованого способу в порівнянні з найкращим із результатів, одержаних прототипом [6, приклад 1].

Приклад 1

5г повітряно-сухого гранульованого фторсульфованого катіоніта типу Nafion завантажують в проточний реактор. Реактор розігрівають до температури 160°C під тиском 2,0МПа. після чого подають розчин ізопропілового спирту, що містить 15% води. Масова швидкість подачі спирту ($G_{\text{спирту}}/G_{\text{каталізатора}}$ год.) становила 1.0год⁻¹. Перебіг реакції здійснювався протягом 6 годин. Продукти реакції разом зі спиртом, що не прореагував, піддавалися газохроматографічному аналізу і спрямовувалися до сепаратора, де відбувалося відокремлення рідких продуктів від газоподібних. Середні значення загальної конверсії спирту та селективності за діізопропіловим етером при 6-годинному протіканні реакції наведено в таблиці.

Приклад 2.

5г подрібненого повітряно-сухого фторсульфованого мембранного каталізатора типу Nation завантажували в проточний реактор. Умови перебігу реакції такі, як в прикладі 1. Одержані результати представлено в таблиці.

Приклад 3.

Дві мембрани M_1 і M_2 , виготовлені з фторсульфованого катіоніта типу Nafion вагою 1,2г, робочою площею 50см² і товщиною 0,01см кожна, розміщували в мембранному реакторі (рисунок). В реакційно-анодну зону між двома мембранами подають розчин ізопропілового спирту концентрацією 85%. Масова швидкість подачі сировини відповідає використаній прототипом і становить 1год⁻¹. Температура і тиск в реакторі співпадають з прикладами 1 і 2. Значення конверсії спирту і селективності одержаного продукту за діізопропіловим етером подано в таблиці.

Приклад 4.

Експеримент аналогічний прикладу 3, але до електродів від зовнішніх джерел струму E_1 і та E_2 прикладено постійну напругу U_1 та U_2 , що відповідає протонному струму крізь кожну з мембран M_1 і M_2 в 210мА. Одержані результати наведено в таблиці.

Приклад 5.

Експеримент аналогічний прикладу 4, але до електродів прикладено постійну напругу, що створює протонний струм крізь кожну з мембран в 380-400мА. Одержані результати подано в таблиці.

Приклад 6.

Експеримент аналогічний прикладу 3, але до реакційно-анодної камери разом з 85%-ним розчином спирту подається також і потік водню зі швидкістю 0,004моль/ $G_{\text{каталізатора}}$ год. Одержані результати наведено в таблиці.

Приклад 7.

Експеримент аналогічний прикладу 6, але швидкість подачі водню збільшено вдвічі (до 0,008моль/ $G_{\text{каталізатора}}$ год.). Одержані результати подано в таблиці.

Приклад 8.

Експеримент аналогічний прикладу 6, але між анодом 3 і катодами 4 від джерел постійного струму E_1 і E_2 прикладено напруги U_1 та U_2 , які створюють протонні струми крізь обидві мембрани I_1 та I_2 в 210мА кожний. Результати наведено в таблиці.

Приклад 9.

Експеримент відрізняється від прикладу 8 складом вихідної суміші - вміст спирту в ній зменшено до 30%. Одержані результати подано в таблиці.

Приклад 10.

Експеримент аналогічний прикладам 8 і 9, але концентрація спирту у водно-спиртовому розчині, що подається в реакційно-анодну камеру, становить 10%. Результати дослідів подано в таблиці.

Приклад 11.

Експеримент відрізнявся від прикладу 8 збільшенням швидкості потоку водню крізь реакційну зону вдвічі до 0,008моль/ $G_{\text{каталізатора}}$ год. Одержані результати подано в таблиці.

Приклад 12.

Експеримент відрізняється від прикладу 8 лише значенням сили протонного струму крізь мембрани M_1 і M_2 , створеного за допомогою зовнішніх джерел постійного струму E_1 і E_2 . зокрема, $I_1=I_2=100\text{мА}$. Результати експерименту представлено в таблиці.

Таблиця. Порівняння дослідження процесу отримання етерів на сильнокислотних сульфокатіонітових каталізаторах за запропонованим способом з прототипом.

№ прикла ду	Каталізатор, реакційний пристрій, операція	Умови перебігу реакції							Загаль на конвер сія спирту, %	Селективн ість за етером, %
		Тиск , МПа	Темпе ратур а реакці ї, °С	Масова швидкість подачі вихідної суміші, год.	Співвідно шення спирт/во да у вихідній сировині, % (мас.)	Витрати водню, моль/г _{кат.} год	Сила протонного струму крізь мембрани М ₁ і М ₂			
							I ₁ ,мА	I ₂ ,мА		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Прототип [6]	β-цеоліт у Н-формі, гранульований, без зв'язуючого, фракція 14-16 меш. Проточний реактор	7,3	161	0,95	85,0/15,0	—	—	—	65,87	64,46
1.	Сильнокислотний катіоніт типу Nation, гранульваний, фракція 1-2мм. Проточний реактор	2,0	155-160	1,0	85,0/15,0	—	—	—	51,0	68
2.	Мембранний каталізатор типу Nafion, подрібнений. Проточний реактор	2,0	160	1,0	85,0/15,0	—	—	—	47,3	74
3.	Мембранний каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор	2,0	160	1,0	85,0/15,0	—	—	—	28-30	67
4.	Мемораннин каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор з поданою напругою.	2.0	160	1,0	85,0/15.0	—	210	210	22	4,0
5.	Мембранний каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор з поданою напругою	2,0	160	1,0	85,0/15,0	—	400	400	34	6,5
6.	Мембранний каталізатор типу Nation. Мембранний реактор з подачею водню	2,0	160	1,0	85,0/15,0	0,004	—	—	26-28	50
7.	Мембранний каталізатор типу Nafton. Мембранний реактор з подачею водню	2.0	160	1,0	85,0/15,0	0,008	—	—	25-27	52
8.	Мембранний каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор з подачею водню та напругою на електродах	2,0	160	1,0	85,0/15,0	0,004	210	210	82	87
9.	Мембранний каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор з подачею водню та напругою на електродах	2,0	160	1,0	30,0/70,0	0,004	210	210	74	91

10.	Мембранний каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор з подачею водню та напругою на електродах	2,0	160	1,0	10,0/90,0	0,004	210	210	38,11	91
11.	Мембранний каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор зі збільшеною подачею водню та напругою на електродах	2,0	160	1,0	85,0/15,0	0,008	210	210	38,11	80
12.	Мембранний каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор з подачею водню та зменшеною напругою на електродах	2,0	160	1,0	85,0/15,0	0,004	100	100	35	63
13.	Мембранний каталізатор типу Nafion. Мембранний реактор, з подачею водню та зменшеною напругою на електродах	2,0	160	1,0	85,0/15,0	0,004	50	50	30	54

Приклад 13.

Експеримент відрізняється від прикладів 8 і 12 значенням сили протонного струму крізь мембрани M_1 і M_2 , створеного за допомогою зовнішніх джерел постійного струму E_1 і E_2 . зокрема, $I_1=I_2=50\text{mA}$. Результати експерименту наведено в таблиці.

Згідно з наведеними в таблиці даними, конверсія вихідного спирту та селективність реакції за етером як на гранульованому (приклад 1). так і на подрібненому (приклад 2) мембранному фторсульфонованому каталізаторі типу Nafion, значно нижчі, ніж для прототипу. В прототипі реакція дегідратації проводилася під тиском 7,3МПа, що значно перевищує умови перебігу реакції в способі, що заявляється (2,0МПа). Високий тиск гальмує побічну реакцію внутрішньомолекулярної дегідратації спирту, чим і пояснюється більш високе значення загальної конверсії спирту в прототипі [6].

Використання сульфокатіонітного каталізатора у вигляді тонких плівок - мембран, розміщених в мембранному реакторі, ще більше зменшує результуючі показники реакції у порівнянні з прототипом (приклад 3), що зумовлено несприятливим гідродинамічним режимом контакту реакційної суміші з каталізатором.

Проведення реакції дегідратації спирту в мембранному реакторі, але з прикладанням до електродів напруг U_1 та U_2 , що спричиняють значення протонних струмів крізь мембрани 210mA (приклад 4) або 400mA (приклад 5), також не призводить до збільшення конверсії спирту у порівнянні з прототипом, до того ж селективність за етером в дослідах 4 і 5 зменшується на порядок (таблиця). Останній результат пояснюється паралельним перебігом побічних реакцій анодного окиснення спирту з утворенням альдегідів, кислот, альдолей та естерів, що було підтверджено результатами газохроматографічного аналізу.

Намагання підвищити ступінь конверсії спирту шляхом проведення реакції в потоці водню, який запобігає процесам окиснення, також значних успіхів не дало (приклади 6 і 7). Лише спільне використання двох заходів - проведення реакції дегідратації в потоці водню при накладанні на електроди напруг, що спричиняють протікання протонних струмів крізь мембрани, розташовані між двома паладійованими електродами (приклади 8-13), дозволяє досягти значень конверсії спирту до 74-82 % при селективності за етером близько 90 % (приклади 8 і 9). Реакція одержання етерів за способом, який заявляється, досить ефективно проходить і в розбавлених розчинах спирту (приклади 9 і 10). що відкриває можливість використання для дегідратації спиртів реакційної суміші, одержаної на стадії гідратації олефінів, без проведення додаткової азеотропної ректифікації її з метою збільшення концентрації спирту до 85 %. як це запропоновано прототипом [6]. Підвищення швидкості подачі водню вдвічі практично не змінює показники процесу (приклади 10 і 11). а зменшення сили протонного струму крізь мембрани від 210mA до 50mA знижує показники реакції (приклади 8, 12 і 13).

Таким чином, шляхом варіювання значень протонних струмів крізь каталітичні мембрани з одночасним додаванням водню до реакційної суміші досягається збільшення ступеня конверсії спиртів в етери з високою селективністю.

Джерела інформації.

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического синтеза. М.: Химия, 1988. С. 187-188.
2. Pat. 5278987 JP МКИ⁵ C 07 C 43/04. publ. 03.02.79.

3. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности/Под ред. Эммета, кн. 3. М.: Гостоптехиздат, 1963. С. 107-177.

4. Catalysis Today. 49. 1999. P.327-335.

5. Pat. 5504258 US МКИ⁶ С 07 С 41/01. publ. 02.04.96.

6. Pat. 5144086 US МКИ⁶ С 07 С 041/09. publ. 01.09.92.

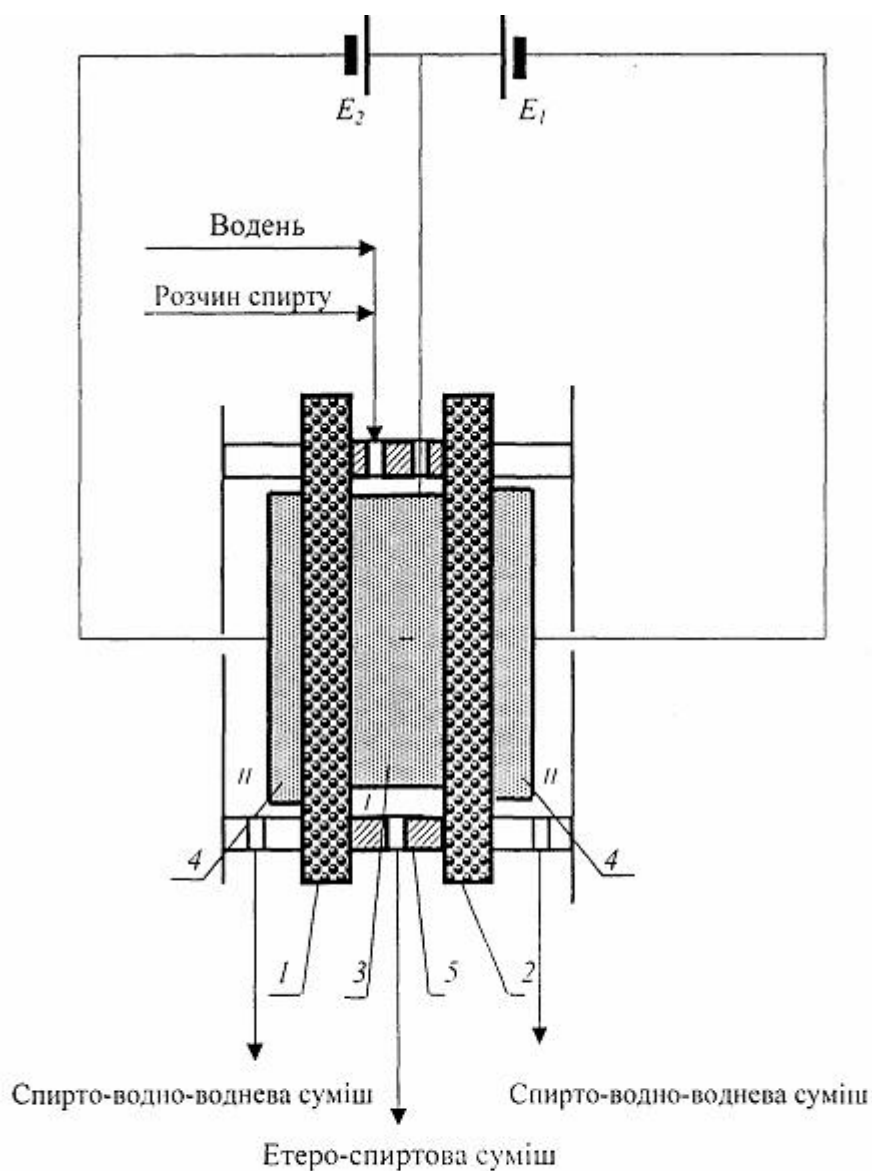


Рис.

Принципова схема мембранного реактора одержання етерів

1, 2 – мембрани протонопровідні, 3 –анод,
4 – катоди, 5 - кільце-вставка діелектричне.

Робочі зони:

I –реакційно-анодна; II –катодні