

## ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО МЕТИЛ-*трет*-БУТИЛОВОГО ЭФИРА

© М. М. Космынина<sup>1</sup>, В. Е. Трохин<sup>1,2</sup>, Ю. М. Луговой<sup>2</sup>,  
А. К. Попов<sup>1,2</sup>, А. А. Казаков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> АО «ЭКОС-1»,

107023, г. Москва, ул. Электrozаводская, д. 24, стр. 3

<sup>2</sup> АО Научный центр «Малотоннажная химия»,

107564, г. Москва, ул. Краснобогатyrская, д. 42, стр. 1

E-mail: 014909578@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2020 г.

После доработки 26 февраля 2021 г.

Принята к публикации 26 февраля 2021 г.

*Исследована ректификационная очистка органического растворителя метил-трет-бутилового эфира с получением продукта особой чистоты. Найдены коэффициенты разделения метил-трет-бутилового эфира и основных примесей, содержащихся в техническом продукте. Установлены статические и гидродинамические параметры проведения процесса. Показана эффективность метода периодической ректификации для малотоннажного производства особо чистого метил-трет-бутилового эфира.*

Ключевые слова: *особо чистый метил-трет-бутиловый эфир; периодическая ректификация; малотоннажная химия; коэффициенты активности; показатели качества; микропримеси*

DOI: 10.31857/S0044461821040149

Настоящая работа посвящена изучению процесса ректификационной очистки технического метил-трет-бутилового эфира от микропримесей. Получаемый продукт — метил-трет-бутиловый эфир особой чистоты — применяется во многих областях, например, в качестве экстрагента при химических и физико-химических анализах, в качестве растворителя в электронике и оптоэлектронике, при производстве фармацевтических субстанций в качестве экстрагента или растворителя. Содержание основного вещества должно составлять не менее 99.7 мас%, воды — не более 0.05 мас%, примесей элементов — не более  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  мас%. Производство продуктов такого качества в России в настоящее время отсутствует.

На малотоннажном производстве химических реактивов и реагентов квалификаций ч., ч.д.а. и ос.ч. це-

лесообразна реализация периодических процессов.\* Для очистки растворителей с невысокой температурой кипения (температура кипения метил-трет-бутилового эфира 55.2°C) от примесей часто используют метод периодической ректификации при атмосферном давлении в связи с его универсальностью, доступностью и относительно простой реализацией.

В качестве исходного сырья рассматривался технический метил-трет-бутиловый эфир, который выпускается в значительных количествах на отечественных предприятиях и используется в качестве добавки в моторное топливо. Содержание основного вещества в техническом метил-трет-бутиловом эфире состав-

\* Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Высш. шк., 1990. С. 82.

ляет около 98 мас%, воды, метанола и трет-бутанола — до 0.5–1 мас% каждого, что обусловлено способом получения метил-трет-бутилового эфира. Наиболее распространенным способом получения метил-трет-бутилового эфира в промышленности является взаимодействие метанола и изобутена в присутствии кислотных катализаторов [1].

Цель работы — исследование процесса ректификационной очистки метил-трет-бутилового эфира. Для обоснования применимости выбранного метода очистки проводили исследование равновесия жидкость–пар в области малых концентраций.

### Экспериментальная часть

Исследование равновесия жидкость–пар проводили при атмосферном давлении (99.325 Па) и температуре кипения 55.2°C циркуляционным методом на приборе типа Отмера [2]. Количественный анализ жидкой и паровой фаз выполняли методом газожидкостной хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк») при следующих условиях: сорбент — Полисорб-1, детектор по теплопроводности,  $T_{\text{кол}} = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{исп}} = 120^\circ\text{C}$ . Обработка результатов анализов осуществлялась методом внутренней нормализации по примесям. На основании полученных значений концентраций были рассчитаны экспериментальные значения коэффициентов разделения примесей  $\alpha$  [3]. Идеальные коэффициенты разделения  $\alpha_{\text{ид}}$  рассчитаны с использованием справочных данных (табл. 1).\*

Для исследования условий ректификационной очистки метил-трет-бутилового эфира и получения экспериментальных образцов высокочистого продукта использовалась опытно-промышленная установка [4], схема которой приведена на рис. 1. Высота колонны составляет 2 м, диаметр колонны 150 мм. В качестве насадки использованы стеклянные кольца Рашига  $6.2 \times 6.2 \times 0.6$  мм. Материал колонны, конденсатора, холодильника и сборников готовых продуктов — стекло; куб из нержавеющей стали.

Процесс ректификации проводится в периодическом режиме. Исходное сырье загружается в куб Р-2 установки из промежуточной емкости М-1. Далее проводят ректификацию при атмосферном давлении. Температура в кубе составляет 56–57°C. Вначале отбирается фракция дистиллята, обогащенная низкокипящими примесями (вода и метанол), в сборник Сб-8, затем наиболее чистые фракции — в Сб-9 и Сб-10. После того как в отбираемом дистилляте начнет возрастать доля тяжелокипящих примесей, процесс ректификации завершают.

Установлены следующие условия проведения процесса на используемой установке: сопротивление орошаемой насадочной части колонны 152 мм вод. ст. при рабочей нагрузке  $65.6 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ , в точке подвисяния жидкой фазы  $L^* = 82 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

В табл. 2 приведены показатели качества, по которым предъявляются повышенные требования к особо чистому метил-трет-бутиловому эфиру. Содержание воды определяли методом К. Фишера.\*\* Оптическая плотность метил-трет-бутилового эфира

Таблица 1

Характеристики разделения смесей состава метил-трет-бутиловый эфир–примесь

Примесь	Концентрация примеси в сырье, мас%	Коэффициент разделения $\alpha$	Коэффициент разделения $\alpha_{\text{ид}}$	Коэффициент активности $\gamma$
Изобутен	0–0.1	2.865	6.937	0.413
Изопентан	0–0.1	2.347	2.347	1
Метилизопропиловый эфир	0–0.05	2.214	2.214	1
втор-Бутилметиловый эфир	0–0.05	0.868	0.868	1
Метанол	0.1–1	2.420	0.682	3.574
трет-Бутанол	0.5–1	0.538–0.579	0.302	1.779–1.916
Изобутанол	0.1–0.15	0.199	0.094	2.108
Толуол	0–0.1	0.149	0.149	1

\* Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. С. 173.

\*\* Аналитическая химия. В 2 ч. / Под ред. В. П. Васильева. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. шк., 1989. С. 276–281.

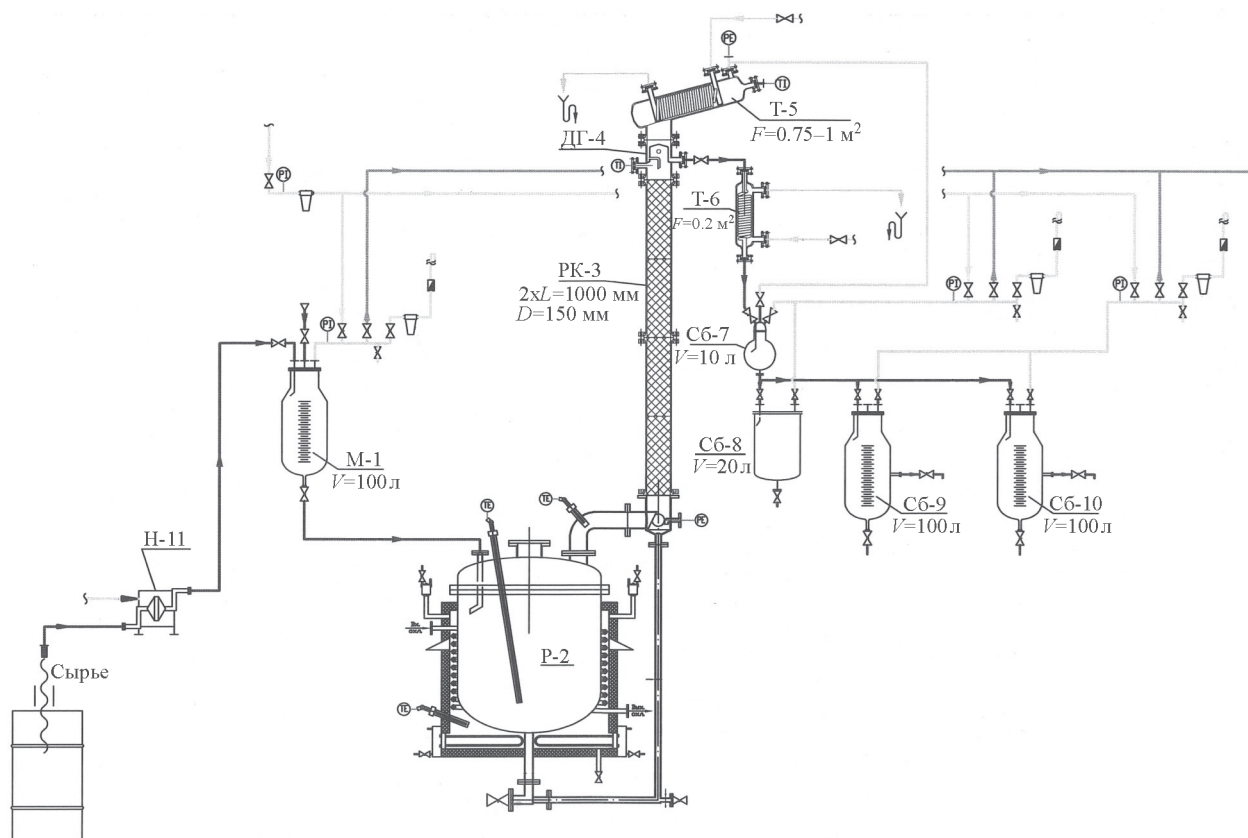


Рис. 1. Технологическая схема установки очистки метил-*трет*-бутилового эфира.

была определена спектрофотометрически на приборе UNICO 2800 (United Products & Instruments, Inc.) относительно дистиллированной воды в оптических кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Определение содержания микропримесей элементов проводили спектрометрическим методом

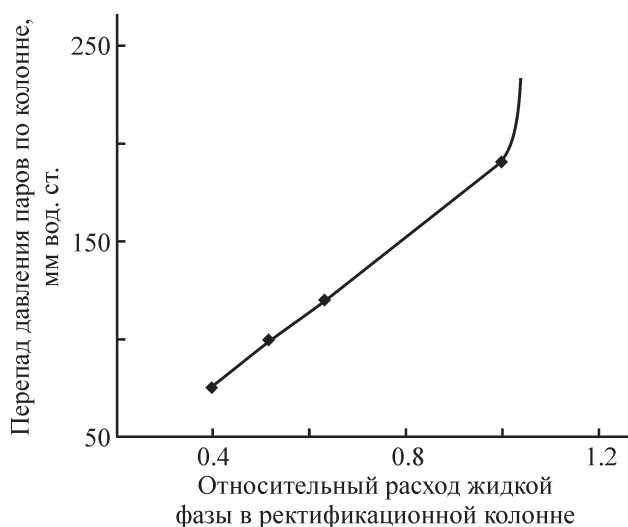


Рис. 2. Гидродинамическая характеристика ректификационной колонны.

атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Fisher Scientific); обработка результатов измерений осуществлялась с помощью программного обеспечения iTEVA.

Выход готового продукта составляет 80% от исходной загрузки. Образующиеся предгоны, отбираемые в начале процесса, и кубовые остатки используют для получения метил-*трет*-бутилового эфира более низких квалификаций.

### Обсуждение результатов

Наличие примесей (табл. 1) объясняется неполнотой протекания реакции синтеза метил-*трет*-бутилового эфира (метанол и изобутен) недостаточной очисткой сырья (вода, толуол, изопентан) и протеканием побочных реакций (*трет*-бутанол, диизобутилен, вода, диметилловый эфир [1] и другие простые эфиры). Методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии в кубовом остатке выявлены высококипящие разветвленные олефины с брутто-формулой  $C_8H_{16}$ , которые образуются при димеризации изобутена.

Таблица 2

Сравнение показателей качества метил-трет-бутилового эфира до и после очистки методом периодической ректификации

Показатель	До очистки	После очистки
Массовая доля метил-трет-бутилового эфира, мас%	97.95	99.92
Массовая доля примесей, мас%:		
трет-бутанол	0.28	0.08
метанол	0.50	Отсутствует
Массовая доля воды, мас%	0.10	0.01
Оптическая прозрачность (пропускание), %, при $\lambda$ , нм:		
220	40	50
250	80	90
260	90	95
290	99	99
Массовая доля примесей элементов, мас%:		
Ba	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Cd	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Co	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Mn	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Hg	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
As	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Pb	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$

По коэффициентам активности компонентов бинарных растворов метил-трет-бутилового эфира с примесями (табл. 1) можно сделать вывод, что метил-трет-бутиловый эфир образует с углеводородами, простыми и сложными эфирами практически идеальные смеси ( $\gamma \rightarrow 1$ ), со спиртами — смеси со значительными отклонениями от идеальности, что в целом согласуется с литературными данными. Вода и метанол образуют с метил-трет-бутиловым эфиром азеотропные смеси, температура кипения азеотропа с метанолом  $51.6^\circ\text{C}$ , азеотропа с водой —  $52.6^\circ\text{C}$ .\* Из этого можно предположить, что в области малых концентраций примесей значение коэффициентов разделения существенно больше 1, что подтверждается полученными результатами.

### Выводы

Найдены значения коэффициентов разделения компонентов бинарных растворов метил-трет-бутилового эфира с примесями в области малых концентраций. Доказано, что смеси, которые отклоняются

от идеальных в широком диапазоне концентраций, также отклоняются от идеальных и при микроконцентрациях, что позволяет более точно подходить к выбору метода очистки веществ от микропримесей. Разработанная технология очистки методом периодической ректификации может быть использована для очистки технического метил-трет-бутилового эфира от микропримесей до продукта квалификации ос.ч.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

В. Е. Трохин разработал методику эксперимента; Ю. М. Луговой и В. Е. Трохин проводили исследование фазового равновесия на установке по типу Отмера; Ю. М. Луговой, В. Е. Трохин и М. М. Космынина проводили интерпретацию результатов хроматографических анализов; А. К. Попов, А. А. Казаков и В. Е. Трохин занимались созданием и пусконаладкой опытно-промышленной установки, получением образцов особо чистого метил-трет-бу-

\* Азеотропные смеси: справочник / Под ред. В. Б. Когана. Л.: Химия, 1971. С. 53, 77.

тилового эфира; В. Е. Трохин и М. М. Космынина занимались обработкой данных и написанием текста статьи.

#### Информация об авторах

*Космынина Мария Михайловна,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0472-1580>

*Трохин Василий Евгеньевич, к.х.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8875-4955>

*Луговой Юрий Михайлович, к.х.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0206-5620>

*Попов Алексей Константинович, к.х.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5646-5400>

*Казаков Александр Александрович, к.т.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3649-3532>

#### Список литературы

- [1] *Козин В. Г., Солодова Н. Л., Башкирцева Н. Ю., Абдуллин А. И.* Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань, 2009. С. 265–268.
- [2] *Коган В. Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Госхимиздат, 1961. С. 198–199.
- [3] *Зельвенский Я. Д., Титов А. А., Шалыгин А. В.* Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974. С. 7–11.
- [4] Пат. РФ 2312696 (опубл. 2007). Универсальная установка для очистки высококипящих растворителей вакуумной ректификацией и способы очистки вакуумной ректификацией на ней этиленгликоля, моноэтаноламина, метилцеллозоля, N-метилпирролидона и бензилового спирта.