

0-787230

На правах рукописи

ШАЙХУТДИНОВ РАДИК ЗАКИРОВИЧ

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ
ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА
МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ**

05.17.04 – Технология органических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2011

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Петухов Александр Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кошель Георгий Николаевич
доктор технических наук, профессор
Вильданов Азат Фаридович

Ведущая организация: Российский химико-технологический
университет им. Менделеева, г. Москва

Защита состоится «27» апреля 2011 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседания Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «26» марта 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000675886

Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте Казанского государственного технологического университета. Режим доступа <http://www.kstu.ru>

Ученый секретарь диссертационного совета *Черезова* Черезова Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Пропиленоксид (ПО) и стирол являются ценнейшими продуктами нефтехимии. На их основе получают гликоли, полиуретаны, целлозолы, полистиролы и другие продукты, которые находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве и строительстве. Крупнейшим производителем данных мономеров в России является ОАО «Нижекамскнефтехим», на котором реализован процесс совместного получения стирола и ПО гидропероксидным методом.

За время эксплуатации этого производства в его технологическую схему внесено значительное количество усовершенствований с целью снижения энергопотребления. Это позволило значительно сократить количество узких мест производства, практически в 2 раза повысить производительность процесса и улучшить качество товарной продукции без использования дополнительного оборудования. Тем не менее, при эксплуатации производства выявлен ряд проблем, решение которых является актуальной научно-практической задачей. Среди этих проблем, особо влияющих на стабильность работы производства, себестоимость конечных продуктов и на экологическую обстановку промышленного округа можно отметить следующие:

- нестабильность каталитического молибденового комплекса (КМК) процесса эпоксицирования пропилена, связанная с низким качеством исходных компонентов для его получения: возвратного этанола и гидропероксида этилбензола (ГПЭБ);
- коррозионная агрессивность технологических потоков узла разделения этанольной фракции эпоксицирата;
- значительное энергопотребление и неустойчивая работа узла выделения товарного пропиленоксида.

Вышеизложенное определило **цель работы**, как разработку подходов к синтезу стабильного и высокоэффективного катализатора эпоксицирования олефинов за счет усовершенствования технологии узлов выделения возвратного этанола, концентрирования реакционной массы окисления этилбензола, выделения товарного пропиленоксида, а также проверку эффективности КМК, полученного с использованием продуктов, выделенных по усовершенствованным технологиям.

Научная новизна. Изучены и обобщены закономерности выделения товарного ПО и исходных органических компонентов синтеза молибденсодержащего катализатора гидропероксидного эпоксицирования олефинов. Установленные закономерности легли в основу разработки научных основ усовершенствованной энерго- и ресурсосберегающей технологии выделения возвратного этанола, товарного ПО, получения концентрированного раствора ГПЭБ и использования их для синтеза высокоактивного, селективного и стабильного при хранении катализатора на основе порошкообразного молибдена (Mo). Сопоставлением результатов лабораторных исследований с расчетными установлена зависимость, наилучшим образом описывающая парожидкостное равновесие при разделении эпоксицирата. Проведено математическое моделирование стадии разделения эпоксицирата.

Установлено, что ректификация системы ПО-вода осложняется образованием двухфазной системы жидкость-жидкость с разными количествами воды и оксида пропилен в фазах. Для устранения двухфазной системы предложены условия введения гомогенизатора, такого как гликоль или этанол.

Показана высокая активность и селективность получения моноалкиленгликолей гидратацией оксидов олефинов в присутствии молибденсодержащего катализатора; получены кинетические константы и предложены механизмы данных реакций.

Установлено влияние концентрации ГПЭБ в оксидате на стабильность при хранении синтезируемого КМК и его избирательность в реакции эпексидирования олефинов.

Практическая значимость. Предложена технологическая схема выделения возвратного этанола из эпексидата, позволяющая снизить количество примесей в возвратном этаноле и устранить непроизводительные потери этанола. Определены оптимальные параметры технологического режима ректификационных колонн при выделении возвратного этанола, способствующие снижению энергопотребления на 37%.

Предложены варианты технологической схемы выделения товарного пропиленоксида с подачей гомогенизатора в кубовую часть колонны, позволяющие стабилизировать рабочий режим и снизить энергопотребление на 32%.

Предложена технология концентрирования оксидата, позволяющая повысить производительность установки и снизить энергопотребление. Ожидаемый экономический эффект от ее использования более 360 млн. руб. в год. Установлено, что концентрирование ГПЭБ до 45 %мас. способствует увеличению селективности образования эпексидата на 8 %мол.

Публикации. По материалам работы опубликовано 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций, 11 тезисов докладов на научных конференциях разного уровня.

Апробация работы. Отдельные разделы диссертации докладывались на Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия» (Уфа, 2007); Всероссийской научно-практической конференции «Инновации и высокие технологии XXI века» (Нижнекамск, 2009); IV Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2009); XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009); Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, 2010) и других научных конференциях разного уровня.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Общий объем диссертации _____ страниц, включая _____ источников литературы, _____ таблиц и _____ рисунков.

Благодарности. Автор благодарен сотрудникам лабораторий научно-технологического центра ОАО «Нижнекамскнефтехим» и кафедры ХТОВ НХТИ КГТУ за помощь, оказанную при выполнении экспериментальной части работы; к.ф.м.н., доценту А.Ш. Мухтарову и профессору РХТУ им. Менделеева В.Н. Сапунову за участие в обсуждении результатов исследований.

Часть исследований выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., ГК № 14.740.11.0383.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, дано краткое описание структуры диссертации и содержание основных глав.

В первой главе представлен литературный аналитический обзор по направлениям проведенных исследований. В первой части главы приводятся сведения о механизмах окисления алкилароматических соединений, разложения гидроперекисей в отсутствие кислорода, а также в процессах окисления и концентрирования оксида. Выявлено, что неселективный распад ГПЭБ хорошо изучен только для процесса окисления и плохо представлен для концентрирования вторичных гидроперекисей. Этот вопрос особенно актуален, поскольку является одним из сдерживающих факторов при увеличении глубины концентрирования ГПЭБ в промышленности. Во второй части дан обзор способов выделения этилового спирта из этанолсодержащих фракций различных производств. Показано, что наиболее распространённым методом является ректификация в сочетании с экстрактивной ректификацией и применением щелочных растворов для разрушения альдегидов. Использование слабощелочных растворов при выделении этанола из легкой части эпоксида может способствовать решению проблемы коррозии органическими кислотами. В связи с жесткими требованиями по показателю активности синтезируемого катализатора, сформулированы критерии к нейтрализующим агентам, используемым при выделении возвратного этанола. В третьей части главы приведен анализ современных подходов к выделению ПО товарного качества. Установлено, что широкое применение находит экстрактивная ректификация гидроксилсодержащими растворителями. В дополнении к ректификации проанализированы методы гидратации ПО, как одного из способов утилизации кубового потока колонны выделения ПО. От типа применяемого катализатора зависит выход различных форм гликолей. Наиболее широко используются термическая гидратация и кислотный катализ. Приведены данные по выходу гликолей в зависимости от условий проведения реакции гидратации α -окисей.

Во второй главе представлены характеристики объектов и методы их исследования. Лабораторные испытания по выявлению влияния добавок при выделении возвратного этанола и товарного ПО проводились в стеклянной ректификационной насадочной колонке периодического действия. Все фракции анализировали на хроматографический состав методом газожидкостной хроматографии на хроматографе "Кристалл 2000". Идентификацию компонентов проводили с использованием хроматомасс-спектрометра фирмы Fisons. Дополнительно во всех фракциях проводили определение содержания органических кислот и азотсодержащих соединений. Содержание кислот анализировали титрованием с использованием в качестве титранта спиртового раствора NaOH с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³. Оксидаты исследовали методами ИК и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Реакцию гидратации ПО и окиси 2-метилбутена-2 проводили в периодическом реакторе смешения в изотермических условиях.

Проверка качества выделенной фракции возвратного этанола и укрепленных оксидатов, осуществлялась синтезом КМК на лабораторной установке при температуре 55°C, с продолжительностью синтеза 4 часа. Приготовленный КМК анализировался на содержание растворенного молибдена. Активность и избирательность полученных образцов КМК проверялись в реакции эпоксилирования октена-1. Об-

разцы укрепленных оксидатов различных концентраций также подвергались испытаниям в реакции эпоксицирования октена-1.

Реакционная масса эпоксицирования анализировалась на остаточное содержание ГПЭБ йодометрическим титрованием и окиси олефина титрованием соляной кислотой в насыщенном растворе хлорида магния.

В этой же главе приведены основные физико-химические свойства разделяемых веществ, описание применимых моделей парожидкостного равновесия. Показано, что наилучшим образом все исследуемые смеси описываются с помощью модели активностей UNIQUAC, которая была использована при расчете технологических схем в программной среде технологического моделирования HYSYS.

В третьей главе приведены результаты проведенных исследований.

Известно, что промышленный КМК процесса эпоксицирования готовится растворением порошкообразного металлического Мо в смеси равных по массе возвратного этанола и концентрированного до 26 %мас. по ГПЭБ оксидата. Однако периодически наблюдается низкая растворимость Мо в синтезируемом КМК. По-видимому, это связано с влиянием примесей, содержащихся в компонентах растворителя катализатора. Предварительные опыты по синтезу КМК на модельных растворах содержащих различное количество этилацетата подтвердили отрицательное влияние сложных эфиров на растворимость Мо. Поэтому нами проведены работы по улучшению качества органических компонентов катализатора эпоксицирования,

Усовершенствование узла выделения возвратного этанола.

Важной особенностью стадии выделения возвратного этанола является высокий уровень коррозии побочно образующимися органическими кислотами. Выявлена также прямая зависимость между содержанием кислот и сложных эфиров в кубовом остатке, что свидетельствует о реакционной потере спирта. В лабораторных условиях проведены опыты по ректификации этанольной шихты с добавками соединений основного характера: диэтиламин (ДЭА), диэтилгидроксиламин (ДЭГА), диметилэтанолламин (ДМЭА), моноэтанолламин (МЭА), триэтанолламин (ТЭА), этилендиамин (ЭДА), газообразный и водный (20%-ый) аммиак, едкий натр (10%-ый) и сода. При этом удалось повысить рН кубового остатка. В таблице 1 представлены некоторые данные по изменению рН всех фракций узла выделения возвратного этанола, синтезу КМК и последующего использования, приготовленного КМК в реакции эпоксицирования октена-1.

Установлено, что глубина нейтрализации исходной смеси не должна превышать показателя рН равного 5,5 при использовании аммиака и рН равного 6,5 при использовании аминов (опыт с ЭДА). рН возвратного этанола не должен превышать 7. При превышении этих значений синтезировать катализатор эпоксицирования не удалось. Только в этих условиях выделенная фракция возвратного этанола может быть пригодна для синтеза КМК и для использования его в процессе эпоксицирования. При использовании углекислого натрия происходит вспенивание этанольной фракции за счет выделения двуокиси углерода. Поэтому применение углекислого натрия при выделении этанола из эпоксида было исключено. Как видно из данных таблицы 1 и рисунка 1, применение в качестве нейтрализующих агентов ТЭА, NH₃ и раствора NaOH на стадии выделения возвратного этанола не только не ухудшает показателей процесса эпоксицирования, но и позволяет повысить его селективность. В среднем использование аминов позволило снизить содержание кислот в кубовом продукте на 27% относительно содержания кислот без использования до-

бавок. Наилучших показателей удастся достичь при использовании аммиака, при этом содержание кислот снижается на 70%. Применение 10%-ого водного раствора щелочи приводило к уменьшению содержания кислот в кубовом остатке на 63%. При этом дополнительно наблюдалось уменьшение содержания во фракции возвратного этанола альдегидов, сложных эфиров и в меньшем количестве кетонов. Самое значительное снижение содержания примесей наблюдалось при использовании аммиака и щелочи. В результате применения водного аммиака концентрация сложных эфиров уменьшилась на 93%, альдегидов до 50% по отношению к содержанию примесей в опытах без добавок.

Ниже приводится предполагаемая схема химического взаимодействия в системе выделения возвратного этанола в присутствии аммиака.

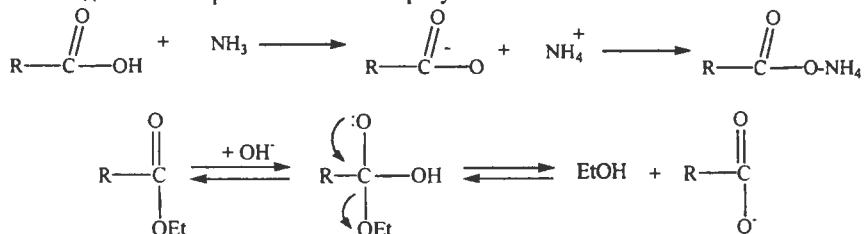


Таблица 1 – Влияние нейтрализующих добавок при выделении возвратного этанола на содержание растворенного Мо в КМК и эффективность его использования в реакции эпексидирования октена-1

Наименование добавки	pH					[Mo] _{кон}	К _{ГПЭБ}	S _э
	1	2	3	4	5			
Без добавки	2,6	2,6	6,1	6,4	2,5	0,54	98,1	80,2
ДЭГА	2,6	6,1	6,1	7,8*	5,5	-	-	-
ДЭА	2,6	5,5	4,6	8,6*	5,5	-	-	-
ТЭА	2,7	6,2	6,3	6,2	5,6	0,54	98,3	86,3
ДМЭА	2,7	6,3	5,5	6,4	5,9	0,49	97,9	78,2
ЭДА	3,3	6,8	6,4	7,1	5,9	0,43	98,6	82,4
	3,3	8,4*	7,2	9,3*	8,4	0,08	-	-
МЭА	3,3	4,9	3,8	6,3	4,9	0,56	98,6	82,4
ТЭА	3,3	6,9	4,1	5,8	6,4	0,49	98,5	81,0
NH ₃	2,8	6,0*	-	7,25*	5,0	0,13	-	-
NH ₃	2,7	5,0	-	5,5	4,45	0,50	97,6	84
NH ₃	2,85	8,4*	-	6,3	5,8	0,14	-	-
NaOH	2,6	5,0		7,6	4,25	0,53	98,1	85,6
Na ₂ CO ₃	2,6	5,1		6,65	4,55	0,52	-	-

Примечание. Изменение pH в ходе нейтрализации столбцы 1 – исходная проба, 2 – после нейтрализации, 3 – фракция легколетучих, 4 – возвратный этанол, 5 – кубовый остаток; [Mo]_{кон} – содержание растворенного молибдена в КМК (% мас.) после 4 часов, К_{ГПЭБ} – конверсия ГПЭБ при эпексидировании (%), S_э – селективность образования эпексида, % мол. * – выделены условия получения КМК низкого качества.

ния кубового потока к дистилляту равно 18,2. Такой режим работы аппарата приведет к снижению энергозатрат на 37%. На основании проведенных исследований предложена технологическая схема выделения возвратного этанола для проведения опытно-промышленных испытаний (рис.2).

Усовершенствование узла выделения товарного пропиленоксида

Известные технологии выделения товарного пропиленоксида (ПО) основаны на применении многоколонных технологических схем ректификации и экстрактивной ректификации с применением различных гидроксилсодержащих разделяющих агентов (бутанол, триэтиленгликоль). Известна трехколонная схема выделения ПО высшего сорта (рис.3), отличающаяся значительными энергозатратами за счет рецикловых потоков. Проверенная нами в лабораторных условиях одноколонная схема выделения ПО работала нестабильно, с периодическим образованием гетерофазной системы в ее кубовой части. При этом ухудшается качество товарного продукта. Для гомогенизации системы нами предложено использовать возвратный этанол и/или смесь пропиленгликолей, полученную гидратацией кубового продукта, содержащего ПО, в отдельном аппарате (Р-1 на рис. 4) и частичным возвратом гидролизата в кубовую часть ректификационной колонны выделения товарного пропиленоксида. Построением фазовой диаграммы жидкость-жидкость для систем ПО-

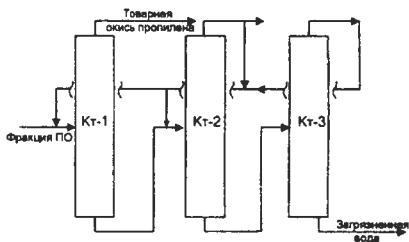


Рис.3 Технологическая схема выделения товарного ПО (патент ОАО «НКНХ»)

вода-этанол (Монопропиленгликоль) определены минимальные дозировки гомогенизаторов.

С помощью программной среды технологического моделирования HYSYS нами установлена возможность использования возвратного этанола и монопропиленгликоля в качестве гомогенизатора системы и предложены оптимальные параметры технологического режима.

Расчет технологических схем разделения проводился при фиксированных значениях расхода сырья, температуры и состава исходной фракции ПО, перепада давления равного 35кПа, температуры гомогенизаторов (30°C) и уровня их ввода – кубовая часть. Установлено, что минимальное соотношение массового расхода сырья к гомогенизатору равняется 100:1. На рисунке 4 представлена принципиальная технологическая схема выделения товарного ПО.

Оптимизации подвергались следующие параметры работы колонны: флегмовое число и номер тарелки питания. Критерий оптимизации соответствовал минимуму энергопотребления.

На рисунках 5 и 6 приведены зависимости показателей от уровня ввода питания при использовании возвратного этанола в качестве добавки (применение монопропиленгликоля характеризовалось аналогичными показателями) и сравнение с традиционной схемой. Рассчитанный оптимальный уровень ввода питания соответствовал 5 т.т.

Как видно, схемы с добавками характеризуются лучшими технологическими показателями. При этом снижение энергопотребления составляет более 32%, сни-

жение потерь товарного ПО более 60%. Кроме того, переход к предлагаемой технологии выделения ПО с подачей гомогенизатора повлечет за собой сокращение единиц технологического оборудования и циркулирующей оборотной воды, что, несомненно, увеличит эффективность процесса.

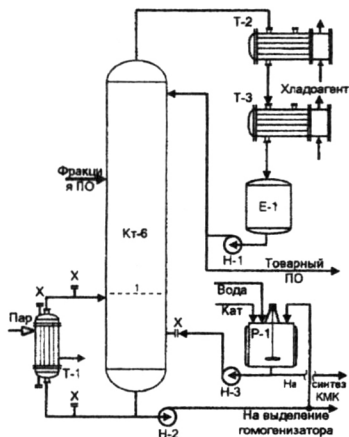


Рис. 4 Принципиальная технологическая схема выделения ПО.

Нами проверены термический и каталитический способы получения гликолей из кубового остатка ректификации ПО. Способ получения связан с дальнейшим использованием полученной фракции гликолей. В случае термической гидратации кубового остатка смесь гликолей нетрудно выделить, применение которых весьма разнообразно. Нами проведена проверка варианта некаталитической гидратации пропиленоксидсодержащего кубового потока при температурах 90 и 150°C. Показано, что образующаяся в ходе реакции смесь моно-, ди- и трипропиленгликолей хорошо гомогенизируется. Однако в виду сложности состава образующегося гидролизата, не представляется возможным использование продуктов реакции гидратации для гомогенизации кубового продукта. Поэтому нами проверен вариант использования каталитической гидратации с использованием селективной по отношению к монопропиленгликолю (МППГ) каталитической системы. Наилучшими катализаторами в этом случае оказались растворимые в кубовом продукте соединения молибдена. В этом случае гидратированный кубовый остаток предлагается подавать на узел приготовления КМК с целью его стабилизации.

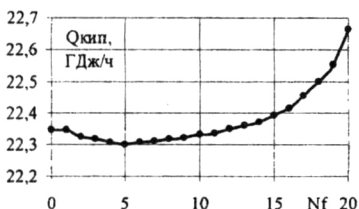


Рис. 5 Зависимость нагрузки на кипятильник от уровня ввода питания

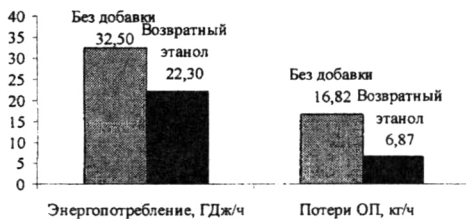
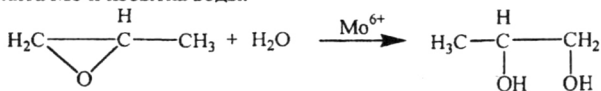


Рис. 6 Сравнение энергопотребления и потерь трехколонной технологической схемы и предлагаемой с использованием добавки этанола

Проведены кинетические исследования гидратации ПО в присутствии катализатора гликолята Мо и избытка воды.

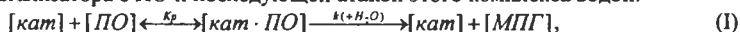


Обработка кинетических кривых расходования ПО в зависимости от концентрации катализатора методом начальных скоростей позволила установить, что порядок по катализатору равен единице, т.е. кинетическое уравнение можно представить в виде $W_0 = [кат] \cdot f_1([ПО]_0)$. Зависимости начальных скоростей реакции от начальной концентрации ПО (рис. 7) имеют вид кривых с насыщением. Подобный вид кривых начальных скоростей характерен для реакций металлокомплексного катализа и описываются дробно-линейными функциями. Данная зависимость обусловлена равновесным образованием комплексов катализатора с реагентами и продуктами реакции. Действительно, зависимость $[ПО]_0/W_0$ от начальной концентрации $[ПО]_0$ при постоянной концентрации катализатора, приведенная на рисунке 7б, является линейной для всех серий реакций в интервале температур от 50°C до 70°C, и описывается уравнением:

$$\frac{[ПО]_0}{W_0} = \alpha + \beta [ПО]_0, \text{ или } W_0 = \frac{[ПО]_0}{\alpha + \beta [ПО]_0} \quad (1)$$

Численные значения констант составили: при 50°C $\alpha=2$ и $\beta=21$; при 60°C $\alpha=1.8$ и $\beta=8$; при 70°C $\alpha=0.5$ и $\beta=3.4$.

Уравнение (1) описывает начальные скорости процесса и соответствует схеме (I) реакции, которая включает в себя первоначальное быстрое комплексообразование катализатора с ПО и последующей атакой этого комплекса водой:



По-видимому, высокая селективность раскрытия эпиксидного кольца водой обусловлена именно координацией ПО в сфере лигандного окружения Мо, доступной для атаки лишь небольшим молекулам воды.

При подстановке полученных значений констант в (1) получено адекватное описание лишь начальных участков кинетических кривых, а далее расчетные кривые проходили ниже экспериментальных. Это обусловлено влиянием накапливающихся продуктов реакции, которые ингибируют процесс гидратации ПО.

Ход кривых зависимостей начальных скоростей реакции гидратации ПО от ее начальной концентрации несколько изменяется при добавлении МПГ (рис.8). При сравнимых концентрациях $[ПО]_0$ и $[МПГ]_0$ «кривизна» зависимости уменьшается, что свидетельствует о примерно одинаковых константах образования комплексов катализатора с ПО и МПГ.

Для выявления вида функции комплексообразования катализатора (знаменатель кинетического уравнения) были построены линейные зависимости в координатах $[ПО]_0/W_0 - [ПО]_0$. По углам наклона и пересечениям с осью ординат определены зависимости параметров α и β в уравнении (1) от $[МПГ]_0$. После подстановки их в (1) получили математическую модель изменения начальных скоростей реакции гидратации ПО в исследуемых условиях ее проведения:

$$W_0 \begin{pmatrix} 50^\circ\text{C} \\ 60^\circ\text{C} \\ 70^\circ\text{C} \end{pmatrix} = \frac{[ПО]_0}{\left[\begin{pmatrix} 2 \\ 1,8 \\ 0,5 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 25 \\ 10 \\ 2 \end{pmatrix} \cdot [МПГ]_0 + \left[\begin{pmatrix} 21 \\ 8 \\ 3,4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 3 \\ 1,5 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot [МПГ]_0 \right] \cdot [ПО]_0} \quad (2)$$

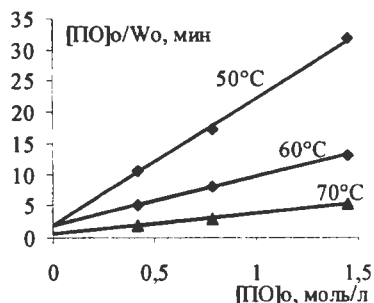
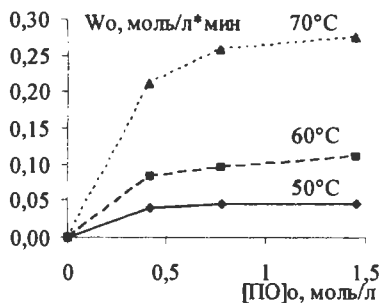


Рис. 7 Зависимости начальной скорости гидратации ПО от его начальной концентрации (а) и анаморфозы полученных зависимостей (б).

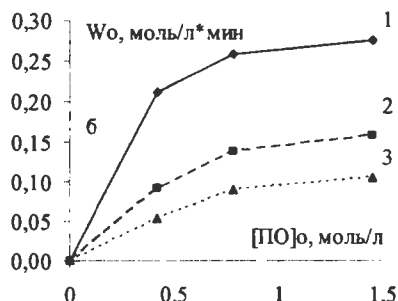
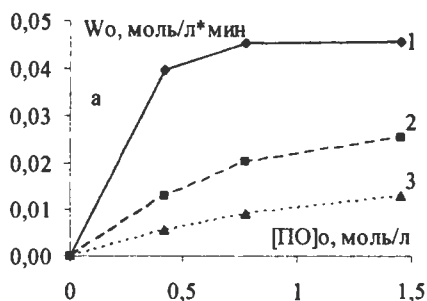


Рис.8 Влияние добавок МПГ в реакцию смесь на характер зависимости начальной скорости гидратации от концентрации [ПО]₀ при 50°C (а) и 70°C (б). [МПГ]₀, моль/л: 1-0; 2-1,2; 3-2,4.

Начальные скорости, рассчитанные по данному уравнению, хорошо совпадают с экспериментальными значениями для всех исследуемых серий реакций. Корреляционная зависимость расчетных и экспериментальных значений с коэффициентом корреляции $R=0,99$ показывает адекватное описание уравнением (2) зависимости начальных скоростей от условий проведения гидратации ПО на молибденовом катализаторе.

На следующем этапе мы попытались ответить на вопрос о влиянии продуктов реакции на скорость гидратации ПО. Ясно, что МПГ может оказывать ингибирующее влияние на катализатор, образуя равновесный комплекс с катализатором [кат·МПГ]:



Об этом свидетельствует появление в знаменателе уравнения (2) термина $([МПГ]_0)$. Появление в знаменателе уравнения (2) термина $([МПГ]_0 \cdot [ПО]_0)$ свидетельствует о возможности образования смешанного комплекса катализатора:



Лимитирующей стадией процесса остается взаимодействие комплекса $[кат \cdot ПО]$ с водой по схеме (I). Образование комплексов по схемам (II) и (III) и вызванное этим торможение основного процесса в литературе получило название ингибирования продуктами реакции и «перекрестного» ингибирования.

Учитывая баланс по катализатору,

$$[кат]_0 = [кат] + K_p \cdot [кат] \cdot [ПО] + K_i \cdot [кат] \cdot [МПГ] + K_p \cdot K_{pi} [кат] \cdot [ПО] \cdot [МПГ]$$

основываясь на приведенной схеме, кинетическое уравнение имеет вид:

$$W_0 = \frac{kK_p [кат]_0 [ПО]_0}{1 + K_i [МПГ]_0 + K_p [ПО]_0 + K_i K_{pi} [МПГ]_0 \cdot [ПО]_0} \quad (3)$$

В таблице 2 представлены значения констант кинетического уравнения (3).

Таблица 2 – Значения констант физической модели (уравнения (3))

T, °C	$k_{эф},$ л ² /(моль ² ·мин)	$K_p,$ л/моль	$K_i,$ л/моль	$K_{pi},$ л/моль
50	0,05	6,97	7,70	0,10
60	0,15	3,09	4,18	0,18
70	0,40	2,60	1,56	1,33

С целью подтверждения названных выше комплексов и уточнения констант проанализированы все кинетические кривые в ходе реакции методом нелинейной регрессии и получено математическое описание кинетики. Поскольку текущие концентрации МПГ и ПО линейно связаны (благодаря высокой селективности процесса) и переходя от начальных скоростей и концентраций к производным на всем участке и текущим концентрациям соответственно, то уравнение (2) можно преобразовать в следующий вид:

$$\frac{d[ПО]}{dt} = \frac{[ПО]}{\alpha^* + \beta^* [ПО] + \gamma [ПО]^2} \quad (4)$$

После интегрирования (4) получаем

$$F(\alpha, \beta, \gamma) = \alpha^* \cdot \ln\left(\frac{[ПО]_0}{[ПО]}\right) + \beta^* ([ПО]_0 - [ПО]) + \gamma([ПО]_0^2 - [ПО]^2) - t = 0$$

Параметры α^* , β^* и γ находили обработкой результатов эксперимента методом наименьших квадратов для нелинейных функций. В качестве первоначальных значений параметров выбрали значения, полученные методом «начальных скоростей». Далее провели минимизацию квадратичных отклонений функции $[F(\alpha^*, \beta^*, \gamma)]^2$, получая несколько отличные значения α^* , β^* и γ от полученных первоначально (по методу «начальных скоростей»).

Зависимости полученных констант реакции описываются выражениями:

$$k_{эф} = 1,6 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{95747}{RT}} \left(\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}}\right) \quad K_p = 2,6 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-\frac{45675}{RT}} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)$$

$$K_i = 1,1 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-\frac{73298}{RT}} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right) \quad K_{pi} = 1,1 \cdot 10^{18} \cdot e^{-\frac{118434}{RT}} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)$$

Нами проведено исследование кинетики гидратации окиси 2-метилбутена-2 (ОМБ) в присутствии высокоселективного катализатора гликолята Мо, представляющая практический интерес, как одна из основных стадий перспективного спо-

соба получения изопрена из изопентана. При обработке методом трансформации кинетических кривых серии опытов по влиянию дозировки катализатора получена линейная зависимость коэффициента трансформации от начальной концентрации катализатора, что указывает на первый порядок реакции по катализатору (рис.9).

В ходе кинетических исследований установлено, что в данном случае подобно гидратации ПО механизм реакции включает первоначально быстрое образование комплекса катализатора с ОМБ и последующим медленным взаимодействием его с водой:



Найденные по дифференциальной форме дробно-линейного кинетического уравнения расчетные кривые серии опытов влияния дозировки ОМБ совпали с экспериментальными данными только на начальных участках. Очевидно, что в ходе реакции появляется вещество, которое ингибирует процесс гидратации ОМБ (т.н. «ингибирование продуктом»). Этот факт нашел подтверждение в ходе проделанных экспериментов по выявлению влияния добавок МБД (рис.10).

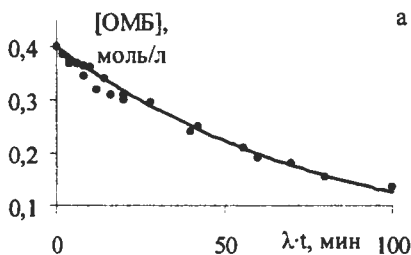


Рис.9 Экспериментальные точки серии опытов по влиянию катализатора

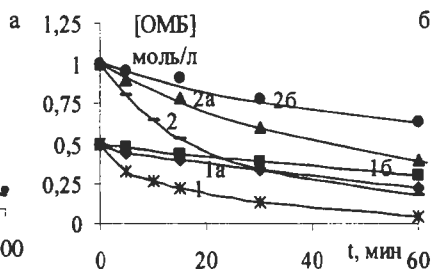


Рис.10 Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые изменения текущей концентрации ОМБ в серии опытов по влиянию добавок МБД. 1,2 – опыты без добавок; 1а, 16, 2а, 26 – опыты при $[\text{МБД}]_0 = 1.29, 2.58, 0.9, 2.58$ моль/л соответственно

Эффект добавок МБД можно объяснить равновесным образованием комплексов катализатора с МБД:



Существование подобных комплексов достаточно хорошо известно в литературе. Методом регрессионного анализа показано, что это единственный путь ингибирования катализатора. Если наше предположение правильно, то, используя балансовые соотношения по катализатору:

$$[\text{кат}]_0 = [\text{кат}] + K_p \cdot [\text{кат} \cdot \text{ОМБ}] + K_i \cdot [\text{кат}] \cdot [\text{МБД}]$$

кинетическое уравнение процесса должно описываться следующей функцией:

$$-\frac{d[\text{ОМБ}]}{dt} = \frac{k_{\text{м}} \cdot K_p \cdot [\text{кат}] \cdot [\text{ОМБ}]}{1 + K_p \cdot [\text{ОМБ}] + K_i \cdot [\text{МБД}]} \quad (5)$$

Значения констант кинетического уравнения (5) приведены в таблице 3. Расчетные кривые хорошо совпали ($R^2=0,997$) с экспериментальными точками всех серий опытов.

Таблица 3 – Зависимость кинетических констант уравнения 5 от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{эф}}$ $\text{л}^2\cdot\text{моль}^{-1}\cdot(\text{г}\cdot\text{атомМо})^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$	K_p $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$	K_i $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$
10	$25,5 \pm 2$	$0,85 \pm 0,08$	$6,5 \pm 0,25$
20	115 ± 5	$1,2 \pm 0,05$	$-5,75 \pm 0,25$
10-23	$\exp(47,41-12500/T)$	$\exp(7,0-2000/T)$	$\exp(1000/T-1,66)$

Интенсификация стадии концентрирования ГПЭБ в оксидате

Согласно технологической схеме совместного производства ПО со стиролом полученный 10%-ый окисленный этилбензол (ЭБ) со стадии окисления подвергают низкотемпературному вакуумному концентрированию по гидроперекиси до 18-26 %мас. Ограничение степени укрепления ГПЭБ на этой стадии обусловлено целью уменьшения потерь гидропероксида. Таким образом, в освоенном промышленностью технологическом процессе 65-70% от количества реакционной массы, направляемой на эпоксидование, представляет собой растворитель (ЭБ), не участвующий непосредственно в реакционном цикле эпоксидования. Стратегия проверки влияния степени концентрирования оксидата на процесс совместного получения ПО со стиролом была следующей:

- количественная оценка разложения ГПЭБ в ходе концентрирования оксидата на лабораторной перегонной установке;
- оценка качества приготвления КМК на более концентрированном по ГПЭБ образце оксидата;
- проверка приготовленных укрепленных оксидатов и КМК в реакции эпоксидования октена-1.

С целью установления разложения ГПЭБ в процессе концентрирования оксидата с образованием метилфенилкарбинола (МФК) и ацетофенона (АЦФ) нами применен метод ^1H ЯМР-спектроскопии. Этим методом проведен анализ четырех компонентов: ГПЭБ, АЦФ, МФК и ЭБ. Бензальдегид и фенол определяли методами газожидкостной и жидкостной хроматографии соответственно. Методами титриметрии определяли содержание органических кислот и ГПЭБ. Содержание воды в кубовом остатке определено титрованием по методу Фишера.

В результате изучения термической стабильности ГПЭБ в оксидатах концентрированных до 35 и 64 %мас. в течение 4-х часов в стеклянном реакторе в атмосфере воздуха при температуре 96 $^\circ\text{C}$ отмечено снижение содержания гидропероксида в начальный период опыта с увеличением в дальнейшем. Наблюдаемый прирост содержания ГПЭБ объяснен нами протеканием процесса окисления ЭБ. В то время как для 10%-го оксидата это не наблюдалось. В таблице 4 приведен материальный баланс опыта по проверке термической стабильности 35%-го оксидата. В результате опытов отмечено увеличение содержания АЦФ на 12%, ГПЭБ на 4,2% и небольшое уменьшение МФК на 2,9%.

Проведены серии опытов по концентрированию ГПЭБ: в атмосфере гелия, воздуха и кислородсодержащего газа (объемное соотношение воздух:гелий равнялось 1:3) при следующих условиях: остаточное давление 8 кПа, температура 70-75 $^\circ\text{C}$. Результаты относительного изменения состава приведены на рисунках 11а и 11б.

Таблица 4 – Материальный баланс опыта по проверке термической стабильности концентрированных оксидатов по данным ^1H ЯМР спектроскопии

Компонент	Исходная проба		Конечная проба		Δ , моль/л
	% мол.	моль/л	% мол.	моль/л	
ГПЭБ	41,40	3,28	43,10	3,41	+0,13
АЦФ	4,90	0,39	5,50	0,44	+0,05
МФК	3,80	0,30	3,70	0,29	-0,01
ЭБ	49,90	3,95	47,70	3,78	-0,17
Сумма	100,00	7,92	100,00	7,92	0,00

В результате составления материальных балансов в опытах в атмосфере гелия отмечено увеличение содержания АЦФ и МФК и уменьшение выхода ГПЭБ, что свидетельствует о частичном распаде ГПЭБ в процессе концентрирования.

Для компенсации потерь ГПЭБ нами предложено использовать подачу микроколичества ($1,2 \text{ ч}^{-1}$) кислородсодержащего газа. При этом наблюдалась слабая тенденция к балансовому увеличению содержания побочных продуктов (рис.11а). Однако не отмечено существенного изменения содержания ГПЭБ. В атмосфере воздуха содержание АЦФ и МФК увеличилось еще в 3 раза по отношению к подаче кислородсодержащего газа с меньшей концентрацией кислорода (рис.11б). Содержание ГПЭБ изменялось на уровне погрешности эксперимента. Стабильность содержания ГПЭБ подтверждается данными йодометрии. Содержание фенола (0,01 %мас.) и бензальдегида (0,1 %мас.) во всех образцах оксидатов существенно не отличалось. Содержание бензойной кислоты было несколько ниже теоретического из расчета ее полного концентрирования в кубовом остатке.

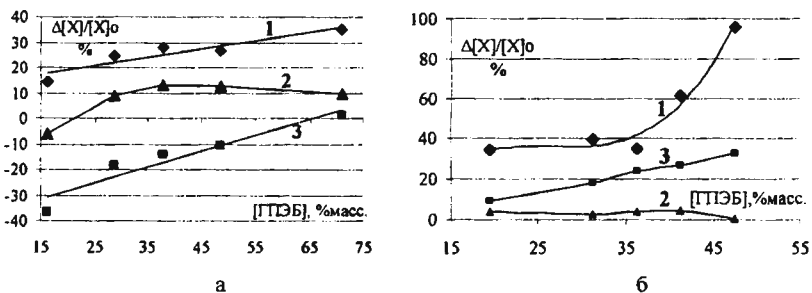


Рис.11 Относительное изменение содержания основных компонентов при концентрировании оксидата, мол/мол (данные ЯМР-спектроскопии); а – в атмосфере кислородсодержащего газа (гелий:воздух = 3:1 об.), б – в атмосфере воздуха;

1 – $\Delta[\text{АЦФ}] \cdot 100 / [\text{АЦФ}]_0$, 2 – $\Delta[\text{ГПЭБ}] \cdot 100 / [\text{ГПЭБ}]_0$, 3 – $\Delta[\text{МФК}] \cdot 100 / [\text{МФК}]_0$.

Синтез КМК осуществляли на двух образцах укрепленных оксидатов: 27,4 %мас. (заводской оксидат) и 43,4 %мас. при температуре 55°C в течении 4-х часов. Показателем качества приготовленного КМК являлась доля растворенного молибдена в равной по массе смеси концентрированного оксидата и этилового спирта (рис. 12). Как видно из рисунка 12 с более концентрированным образцом оксидата Мо растворяется быстрее в 3-4 раза.

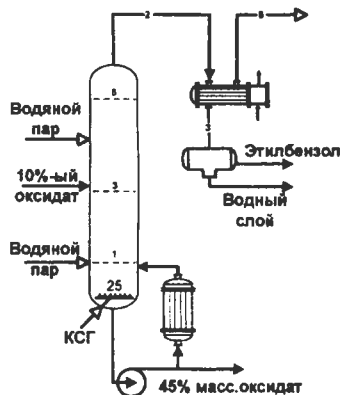
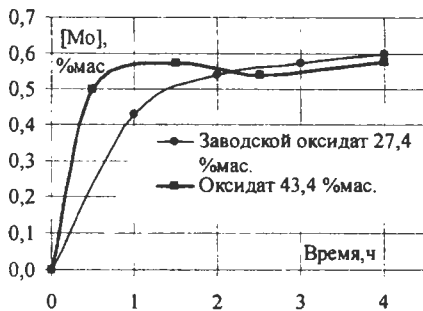


Рис. 12 Зависимость содержания растворенного молибдена от длительности приготовления концентрированного оксида; Рис. 13 Технологическая схема ления КМК КСГ – кислородсодержащий газ

Наблюдения за синтезированными КМК при хранении показали, что КМК на опытном образце с содержанием ГПЭБ 43,4 %мас. оказался более стабильным и в течение 2 месяцев осадка не замечено. Этот факт нашел подтверждение и при проверке образцов КМК (после хранения) в реакции эпоксицирования. При этом отмечена высокая активность КМК на основе более концентрированного оксида. Таким образом, использование более концентрированного оксида на стадии приготовления КМК повлечет за собой уменьшение расходной нормы порошкообразного металлического Мо.

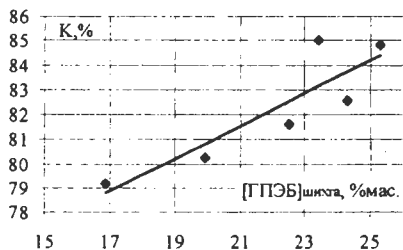


Рис. 14 Зависимость конверсии ГПЭБ от ее начальной концентрации в процессе эпоксицирования октена-1 при температуре 96°C

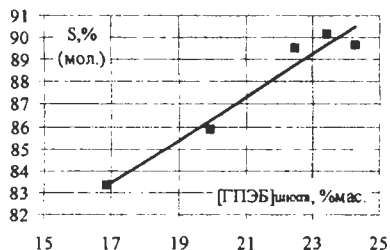


Рис. 15 Зависимость селективности по эпоксиду от начальной концентрации ГПЭБ процесса эпоксицирования октена-1 при температуре 96°C

Концентрированные оксидаты и синтезированные КМК нами проверены в реакции эпоксицирования октена-1 при температуре 96°C. Влияние концентрирования оксида на показатели процесса эпоксицирования приведены на рисунках 14 и 15. Очевидно, что с увеличением доли ГПЭБ в шихте происходит увеличение ее

конверсии (К) с 79% до 85%. Селективность образования эпоксисоединения (S) возрастает с 83 до 90 %мол.

Таким образом, концентрирование оксидата до более высоких концентраций приводит к улучшению показателей качества процесса эпоксидирования олефина. Увеличение конверсии ГПЭБ позволит снизить температуру процесса эпоксидирования. Освобождение дополнительного объема реакторов позволит повысить производительность установки по дефицитному оксиду пропилена до 10 т/ч.

Экономический эффект от внедрения новой технологии концентрирования гидропероксида до 45 %мас ГПЭБ в оксидате может составить 360 млн. рублей в год без учета увеличения нагрузки на стадию дегидратации метилфенилкарбинола.

По результатам, полученным в ходе исследовательской работы, предложена новая технологическая схема процесса концентрирования окисленного ЭБ, приведенная на рисунке 13.

Выводы:

1. Предложена энерго- и ресурсосберегающая технология концентрирования оксидата, выделения возвратного этанола и товарного ПО, используемых для синтеза КМК.
2. Предложен способ нейтрализации органических кислот в этанольной фракции, позволяющий устранить проявление язвенной коррозии оборудования, снизить содержание в возвратном этаноле альдегидов и сложных эфиров, отрицательно влияющих на процесс синтеза КМК. Показано, что с целью сохранения качества приготавливаемого катализатора эпоксидирования пропилена, рН нейтрализованной этанольной фракции не должен превышать величины 5,5. Наиболее предпочтительным в использовании является аммиак.
3. Определены параметры технологического режима работы узла выделения возвратного этанола, позволяющие снизить технологические потери и расход пара на 37% (в сравнении с проектными) за счет уменьшения подачи флегмы.
4. Предложен вариант стабилизации работы узла выделения товарного ПО путем введения в куб колонны гомогенизатора (этанола или гликолей) для исключения образования двухфазной системы. Предложенная технологическая схема позволяет снизить энергопотребление на 32%, потери ПО на 60% и характеризуется меньшей металлоемкостью.
5. Установлены кинетические закономерности и предложен механизм реакции гидратации ПО и ОМБ в присутствии молибденсодержащего катализатора. Высокая селективность раскрытия окисного цикла обусловлена координацией оксида в сфере лигандного окружения молибдена. Определены параметры кинетических моделей.
6. Предложен способ концентрирования окисленного этилбензола до 45 %мас. по ГПЭБ с подачей кислородсодержащего газа в куб колонны для компенсации технологических потерь ГПЭБ.
7. Показана экономическая эффективность предлагаемой технологии концентрирования (ожидаемый экономический эффект 360 млн. рублей в год). Оксидат концентрированный до 45 %мас. по ГПЭБ позволяет получить более стабильный при продолжительном хранении КМК и сократить длительность его приготовления в 3-4 раза; при этом на стадии эпоксидирования наблюдается большая конверсия гидропероксида и увеличение селективности образования эпоксида с 83 %мол. до 90 %мол.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций:

1. Шайхутдинов, Р.З. Синтез оптимальной технологической схемы очистки этанольной фракции эпихлоргидрата [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, Д.Н. Земский, В.И. Елизаров, А.А.Петухов. // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 3. – Ч.1. – С. 92 - 101.
2. Шайхутдинов, Р.З. Кинетика и механизм каталитической гидратации пропиленоксида [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, Л.А Петухова, В.Н. Сапунов, Х.Э. Харлампиди, А.А.Петухов // Кинетика и катализ. – 2010. – Т51. – № 1. – С. 56 - 61.
3. Шайхутдинов, Р.З. Кинетика и механизм каталитической гидратации оксида 2-метилбутена-2 [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, Л.А Петухова, В.Н. Сапунов, Х.Э. Харлампиди, А.А.Петухов // Нефтехимия. – 2010. – Т50. – № 6. – С. 470 - 475.

Тезисы докладов научных конференций

4. Петухова, Л.А. Синтез и изучение катализатора эпихлорирования пропилена гидроперекисью этилбензола [Текст] / Л.А. Петухова, Е.В. Куск, Х.Э. Харлампиди, А.А. Петухов, Р.З. Шайхутдинов // Материалы научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия -2006». – Уфа, 2006. –С. 166 - 168.
5. Глянц, Л.А. Выбор оптимальных условий выделения фракции возвратного этанола в процессе получения окиси пропилена и стирола и его использование в катализаторе процесса [Текст] / Л.А. Глянц, Е.В. Куск, А.А. Петухов, Р.З. Шайхутдинов // Тез. докл. Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007». – Уфа, 2007. – С. 188.
6. Шайхутдинов, Р.З. Разработка технологии выделения этанола из легкой фракции эпихлоргидрата [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, Д.Н. Земский, А.А. Петухов // Сб. трудов X Международной научно-практической конференции «Проблемы энергосбережения и экологии в промышленном и жилищно-коммунальном комплексах». – Пенза, 2009. – С. 173 - 175.
7. Шайхутдинов, Р.З. Усовершенствование технологии выделения окиси пропилена [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, Д.Н. Земский, В.И. Елизаров, А.А. Петухов // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Инновации и высокие технологии XXI века». – Нижнекамск, 2009. – Т.1. – С. 127 - 129.
8. Шайхутдинов, Р.З. Стабилизация работы узла выделения товарного пропиленоксида [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, А.А. Петухов. // Тез. докл. IV Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново, 2009. – С. 136 - 137.
9. Шайхутдинов, Р.З. Технология выделения товарной окиси пропилена [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, А.А. Петухов. // Сб. трудов Всероссийской молодежной научной конференции «Мавлютовские чтения». –Уфа, 2009. – Т. 5. – С. 194.
10. Шайхутдинов, Р.З. Варианты выделения оксида пропилена [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, А.А. Петухов // Тез. докл. XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств,

модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». – Казань, 2009. – С. 66.

11. Шайхутдинов, Р.З. Оптимизация узлов выделения этанола и товарного пропиленоксида при разделении эпоксида [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, А.А. Петухов // Сб. трудов XXIII Междунар. науч. конф. «Математические методы в технике и технологиях». – Саратов, 2010. – С. 73 - 76.
12. Шайхутдинов, Р.З. Изучение процесса концентрирования гидропероксида этилбензола и его влияния на последующие стадии [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, Д.Н. Земский, А.А. Петухов // Сб. материалов Всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». – Казань, 2010. – С. 29.
13. Шайхутдинов, Р.З. Влияние начального содержания гидропероксида в шихте на процесс эпоксидирования олефинов [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, Л.А. Петухова, Д.Н. Земский, А.А. Петухов // Сб. материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». – Казань, 2010. – С. 37.
14. Шайхутдинов, Р.З. Интенсификация технологии выделения товарного пропиленоксида [Текст] / Р.З. Шайхутдинов, А.А. Петухов // Сб. материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». – Казань, 2010. – С. 38.

Соискатель



Р.З. Шайхутдинов

Заказ № 95

Тираж 100 экз.