

На правах рукописи



Белоусов Артем Сергеевич

**Разработка высокоэффективной
технологии получения акролеина из
растительного сырья**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Дзержинск - 2015

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология» Дзержинского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева».

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор
Данов Сергей Михайлович
профессор кафедры «Химическая технология»,
Дзержинский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО Нижегородского государственного
технического университета им. Р. Е. Алексеева

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Кошель Георгий Николаевич
профессор кафедры «Общая и физическая химия»,
Ярославский государственный технический университет

Доктор химических наук, профессор
Леванова Светлана Васильевна
заведующий кафедрой «Технология органического и
нефтехимического синтеза», Самарский
государственный технический университет

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Защита состоится «26» февраля 2016 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д212.204.02



Староверов Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Акролеин является исходным сырьем для получения широкого ряда ценных продуктов. Основным направлением переработки акролеина является производство акриловой кислоты, используемой при производстве супер-абсорбентов, акриловых эмульсий в лакокрасочной промышленности, буровых реагентов, полиакрилонитрильных волокон и акрилатных каучуков, строительных смесей и клеев. Другим важным направлением переработки является производство метионина, используемого в качестве кормовой добавки. Акролеин и его производные используются в производстве 1,3-пропандиола, пиридина, глутаральдегида. Он также является исходным сырьем для получения лекарственных препаратов, гербицидов, ароматизаторов и пластификаторов.

В настоящее время основным промышленным способом получения акролеина является процесс парциального окисления пропилена, имеющий ряд существенных недостатков, основными из которых являются: дефицит пропилена на рынке за счет увеличения выпуска полипропилена и полиуретанов; низкая экологичность производства; низкая удельная производительность; сложность выделения и очистки товарного акролеина за счет образования значительного количества побочных продуктов.

Таким образом, в современных условиях ужесточения экологических требований к химическим производствам резко интенсифицировались исследовательские работы по использованию возобновляемого растительного сырья для получения акролеина. Одним из перспективных путей решения данной задачи является получение акролеина из глицерина, образующегося в качестве сопутствующего продукта при производстве биодизельного топлива.

Работа выполнена в рамках проекта госзадания Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексева (договор № 10.1686.2014/К) и при поддержке Министерства образования и науки РФ (постановление № 218, договор № 02.G25.31.0119).

Цель работы состояла в разработке новой высокоэффективной технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина. При этом были решены следующие задачи: проведена сравнительная оценка активности и стабильности различных катализаторов; на основе полученных данных разработан эффективный катализатор дегидратации глицерина; построена кинетическая модель получения акро-

леина на разработанном катализаторе; найдены оптимальные условия проведения процесса на разработанном катализаторе; разработана принципиальная технологическая схема получения акролеина.

Научная новизна. Разработан новый высокоэффективный катализатор процесса парофазной дегидратации глицерина.

Изучены основные закономерности процесса парофазной дегидратации глицерина на разработанном катализаторе. Определены оптимальные условия синтеза акролеина.

Изучены кинетические закономерности парофазной дегидратации глицерина в акролеин в присутствии разработанного катализатора. Получена кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные.

Практическая значимость. Разработан новый катализатор процесса парофазной дегидратации глицерина, обеспечивающий высокий выход акролеина.

На основании полученных данных по кинетике и закономерностям реакций парофазной дегидратации глицерина в акролеин, данных по равновесию жидкость-пар и жидкость-жидкость разработана новая технология получения акролеина.

Предложена принципиальная технологическая схема получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина. Показано, что при использовании предложенной технологии происходит снижение энергосырьевых затрат на 7 %.

Апробация работы. Основные материалы, представленные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на следующих конференциях: «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Казань, 2011), «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 2012), «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012, 2014), «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» (Дзержинск, 2013), «Technical sciences: modern issues and development prospects» (Sheffield, 2013), «High-tech in chemical engineering-2014» (Moscow, 2014).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 16 работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст изложен на 145 страницах, включает 32 рисунка, 19 таблиц. Список литературы содержит 216 источников.

Автор выражает свою глубокую признательность доктору технических наук Данову С.М., кандидату химических наук Есиповичу А.Л. и доктору технических наук Федосову А.Е. за помощь при выполнении и обсуждении результатов работы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении показана актуальность темы диссертации, приведено обоснование цели работы, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации приведен критический анализ патентных и литературных данных по способам получения акролеина. Показано, что наиболее перспективным способом получения акролеина в настоящее время является парофазная дегидратация глицерина. На основании проведенного анализа сделаны выводы и поставлены задачи научного исследования.

Во второй главе обобщены результаты исследования активности и стабильности цеолитов, «суперкислот» и ряда промышленных катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

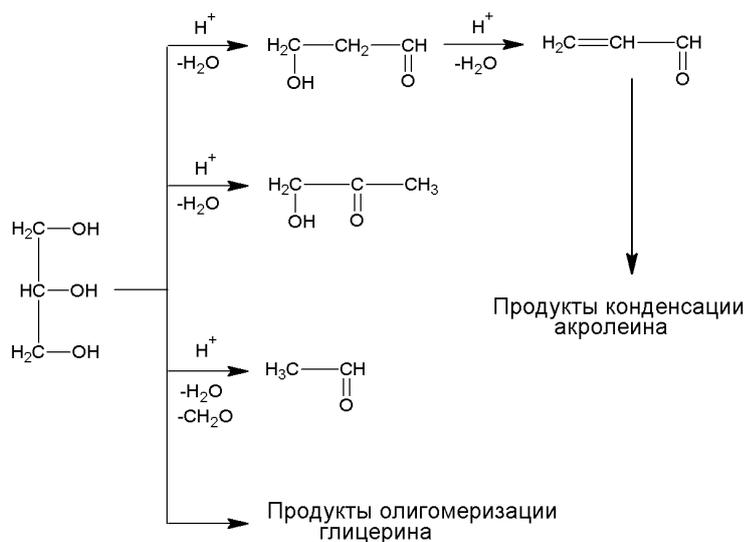


Рис. 1. Реакции, протекающие при дегидратации глицерина

в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин. Данными хроматомасспектрометрии показано, что основными продуктами дегидратации глицерина являются акролеин, ацетол (гидроксиацетон) и ацетальдегид. Все эксперименты проводили на лабораторной установке непрерывного действия при атмосферном давлении.

При проведении процесса дегидратации без катализатора выход акролеина не превышал 0.5 %. В настоящее время процесс дегидратации глицерина предлагается проводить в паровой фазе в присутствии катализаторов кислотного типа (цеолитов, «суперкислот», оксидных катализаторов).

Влияние кислотности цеолитов на их дезактивацию и селективность образования акролеина представлено на рис. 2. Дезактивация катализатора рассчитана как

разность конверсии глицерина на 1 и 10 часах проведения процесса. При проведении процесса дегидратации глицерина в присутствии цеолитов в ходе экспериментов уже на первых часах наблюдается резкое снижение конверсии глицерина.

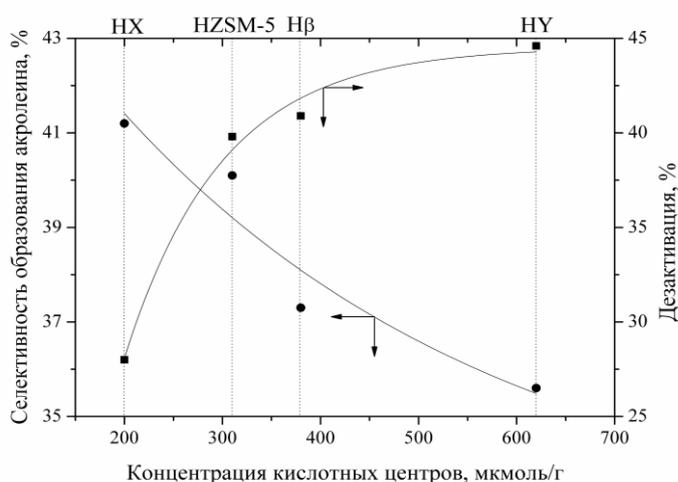


Рис. 2. Зависимость селективности образования акролеина и дезактивации цеолитов от концентрации кислотных центров через 10 часов проведения процесса. Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см³/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Г_{кат}·мин).

увеличении количества кислотных центров наблюдается тенденция к увеличению дезактивации катализатора и снижению его селективности.

При использовании «суперкислот» ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) в качестве катализаторов процесса наблюдается их быстрая дезактивация, что обусловлено высокой кислотностью данных образцов.

Влияние кислотности «суперкислот» на их дезактивацию и селективность образования акролеина на начальном этапе представлено на рис. 3. Дезактивация катализатора рассчитана как разность конверсии глицерина на 1 и 5 часах проведения процесса.

Среди испытанных катализаторов наибольшую стабильность показал образец $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

При использовании цеолитов Нβ и HZSM-5, характеризующихся наличием сильных кислотных центров, селективность образования акролеина непрерывно уменьшается в течение проведения процесса. В ходе проведения процесса в присутствии цеолитов НХ и НУ селективность образования акролеина остается относительно постоянной, что обусловлено наличием кислотных центров средней силы в данных образцах. При

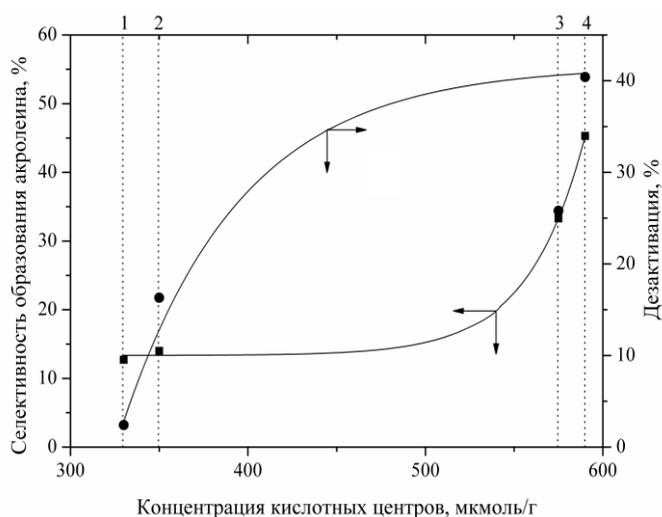


Рис. 3. Зависимость селективности образования акролеина и дезактивации «суперкислот» в от концентрации кислотных центров через 5 часов проведения процесса. Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см³/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(г_{кат}·мин).

1 – SO₄²⁻/Al₂O₃-Fe₂O₃; 2 – SO₄²⁻/Al₂O₃-ZrO₂; 3 – SO₄²⁻/Al₂O₃-SnO₂; 4 – SO₄²⁻/Al₂O₃-TiO₂

системами являются катализаторы на основе γ-Al₂O₃.

Среди испытанных катализаторов на основе γ-Al₂O₃ наибольшую стабильность и селективность показали катализаторы А-64 и АП-64. При использовании катализатора А-64 через 10 часов проведения процесса конверсия глицерина составила 100 % при селективности образования акролеина 60 %. Развитая система мезопор и относительно низкая кислотность гамма-оксида алюминия обеспечивают его высокую селективность и стабильность в процессе дегидратации глицерина.

Использование катализаторов на основе модифицированного фтором γ-Al₂O₃, характеризующихся более высокой концентрацией и силой кислотных центров, привело к снижению селективности образования акролеина и увеличению степени дезактивации катализатора по сравнению с применением немодифицированного оксида (рис. 4).

При его использовании степень дезактивации составила 2.4 %, а основным продуктом реакции являлся аллиловый спирт.

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение количества кислотных центров и их силы приводит к увеличению дезактивации катализатора и снижению его селективности, и для достижения высоких показателей процесса дегидратации необходимо использовать катализаторы с кислотными центрами средней силы. Такими каталитическими

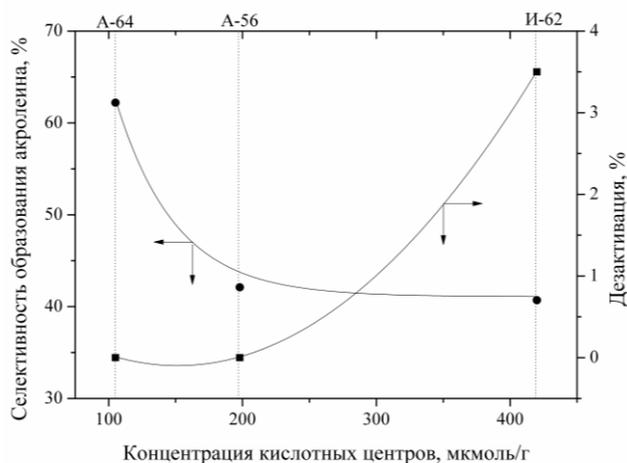


Рис. 4. Зависимость селективности образования акролеина и дезактивации катализаторов на основе γ - Al_2O_3 от концентрации кислотных центров через 10 часов проведения процесса. Температура процесса – $375\text{ }^\circ\text{C}$, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – $0.2\text{ см}^3/\text{мин}$, нагрузка на катализатор – $0.0242\text{ л}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{мин})$.

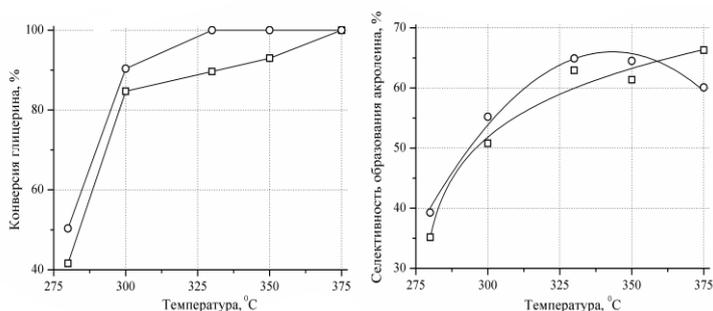


Рис. 5. Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии катализаторов А-64 и АП-64 при различных температурах после 8 ч. Концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – $0.2\text{ см}^3/\text{мин}$. \circ – А-64; \square – АП-64

При увеличении температуры наблюдается резкое увеличение выхода ацетальдегида за счет протекания процесса глубокого разложения глицерина.

Таким образом, среди испытанных каталитических систем катализаторы на основе γ - Al_2O_3 , характеризующиеся умеренной кислотностью, являются наиболее эффективными. Цеолиты и «суперкислоты» за счет более высокой кислотности не могут быть использованы в качестве катализаторов дегидратации глицерина, так как в их присутствии образуется значительное количество продуктов осмоления, что обуславливает их быструю дезактивацию. Поэтому на следующем этапе была

При использовании катализатора АП-64 конверсия глицерина после 10 часов составила 100 %, а селективность образования акролеина – 63 %. Катализаторы АП-56, КР-104 и АП-10 оказались менее активными и стабильными.

На рис. 5 представлены зависимости конверсии глицерина и селективности образования акролеина при различных температурах после 8 ч в присутствии катализаторов А-64 и АП-64.

При проведении процесса при $280\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается резкое падение конверсии и селективности. По-видимому, это связано с более медленной десорбцией продуктов реакции с активных центров катализатора при температурах менее $300\text{ }^\circ\text{C}$, что приводит к их конденсации и образованию продуктов осмоления на поверхности.

проведена оптимизация структурных свойств и кислотности гамма-оксида алюминия с целью достижения максимальной селективности в целевой продукт.

Третья глава диссертации посвящена исследованию влияния условий приготовления катализаторов на основе гамма-оксида алюминия на его каталитическую активность и стабильность в процессе парофазной дегидратации глицерина.

В качестве критериев оптимизации состава и условий приготовления гамма-оксида алюминия были выбраны степень дезактивации катализатора и селективность образования акролеина, которые оценивали по результатам каталитических испытаний на лабораторной установке непрерывного действия. Все эксперименты проводили при атмосферном давлении.

Катализаторы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ получали методом осаждения гидроксида алюминия из водного раствора нитрата алюминия 9-водного аммиаком с последующим формованием и прокаливанием.

С целью изменения текстурных свойств катализатора и исследования влияния пористости на его стабильность в процессе дегидратации глицерина на стадии осаждения псевдобемита были введены порообразователи.

Как показали испытания, катализаторы, полученные с использованием порообразователей, проявляют более низкую стабильность. Введение порообразователей на стадии осаждения псевдобемита приводит к увеличению количества микропор получаемого оксида алюминия, обуславливая диффузионные затруднения и снижение активности и стабильности катализатора.

Существенное влияние на структуру $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, получаемого термическим разложением псевдобемита, оказывают условия осаждения, а именно pH среды.

С уменьшением pH среды в конце осаждения общий объем пор уменьшается, главным образом за счет макропор. При этом с уменьшением объема макропор затрудняется диффузия исходных веществ к внутренней поверхности катализатора и их адсорбция на активных центрах, что приводит к снижению активности и стабильности катализатора в процессе дегидратации глицерина.

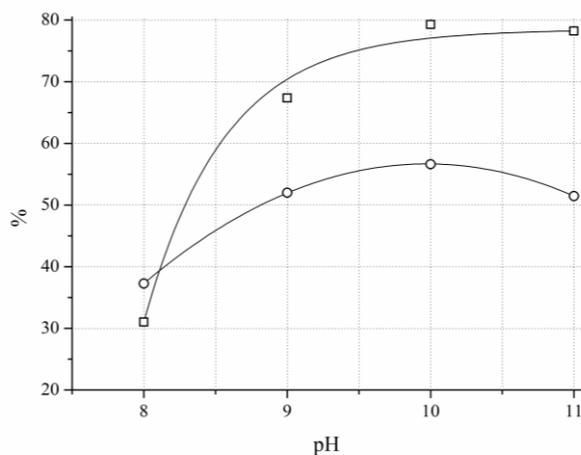


Рис. 6. Влияние pH среды на стадии осаждения на активность и стабильность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе дегидратации глицерина (через 10 часов проведения процесса). Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см³/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г_{кат}·мин). □ – конверсия глицерина; ○ – селективность образования акролеина

конверсия глицерина составила 79.3 % при селективности образования акролеина 56.6 %.

Для получения гранулированного катализатора был использован метод пептизации, заключающийся в обработке полученного порошка псевдобемита органической кислотой. Пептизация гидроксида алюминия приводит к увеличению пластичности массы и повышению механической прочности конечного продукта.

Выбор ряда кислот-пептизаторов (щавелевая, лимонная, адипиновая) обусловлен их высокой пептизирующей активностью, а также способностью образовывать при взаимодействии с гидроксидом алюминия основные соли, легко удаляемые прокаливанием при температуре выше 300 °С. При этом глубина протекания этого процесса зависит от силы кислоты. По своей силе используемые кислоты располагаются в ряду: щавелевая > лимонная > адипиновая.

Наилучшие результаты были получены при использовании щавелевой кислоты в качестве пептизатора. Использование более сильной щавелевой кислоты приводит к сильному разрыхлению структуры гидроксида, а затем и оксида (объем и радиус пор увеличиваются), что обусловило более высокую селективность полученного образца.

Снижение активности катализатора, приготовленного при значениях pH > 10, можно объяснить образованием при данных условиях гидроксида со структурой байерита, при дегидратации которого образуется η-фаза. У η-фазы общая кислотность выше, чем у γ-фазы, что объясняет более низкую активность катализатора, полученного при pH = 11.

Наилучшие результаты получены на образце, приготовленном при pH = 10. Через 10 часов проведения процесса

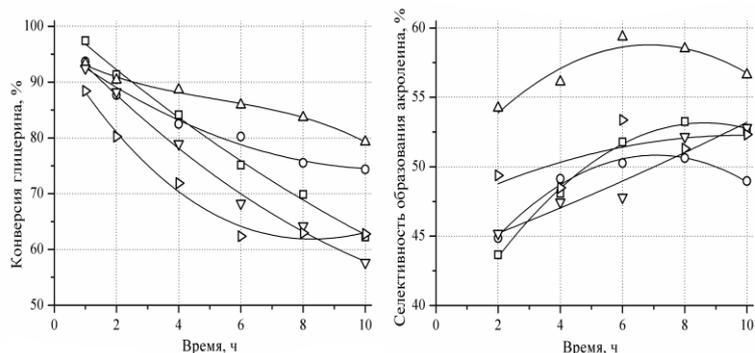


Рис. 7. Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии γ - Al_2O_3 , прокаленного при различных температурах. Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см³/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г_{кат}·мин).
 □ – 400 °С; ○ – 500 °С; △ – 600 °С; ▽ – 700 °С; ▷ – 800 °С

минимальное значение общей кислотности поверхности. Кроме того, в пористой структуре образца происходит уменьшение количества микропор и увеличение количества мезопор. Это объясняет наибольшую активность и стабильность катализатора в процессе дегидратации.

Эффективным способом регулирования каталитической активности алюмооксидных систем является химическое модифицирование путем введения различных добавок. Наиболее широко применяемыми добавками являются соединения бора, церия, лантана, никеля, кобальта, кремния и др.

Модифицирование γ - Al_2O_3 оксидами циркония (IV) и кобальта (II) приводит к увеличению количества сильных кислых центров и удельной поверхности катализатора, что обуславливает увеличение дезактивации катализатора и снижение его селективности. Введение оксида лантана или оксида церия в структуру оксида алюминия привело к снижению количества сильных кислых центров и объема пор катализатора, что привело к повышению стабильности катализатора. Однако данные образцы характеризуются меньшей селективностью.

Введение в структуру оксида алюминия небольших количеств B_2O_3 (до 1 % масс.) приводит к незначительному повышению кислотности. Образец $0.5\text{B}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 обладает узким распределением кислотных центров по силе, при этом максимум распределения соответствует кислым центрам средней силы, что обуславливает

Температура прокаливания псевдобемита также оказывает значительное влияние на структуру получаемого оксида алюминия. Как видно из рис. 7, наибольшую активность, селективность и стабильность в процессе дегидратации проявил образец, подвергнутый термической обработке при 600 °С. Главной особенностью γ - Al_2O_3 , полученного при 600 °С, является

его высокую активность в процессе дегидратации глицерина (конверсия глицерина составила 100 %, а селективность образования акролеина ~ 67 % после 10 ч). Дальнейшее повышение кислотности γ - Al_2O_3 за счет введения больших количеств оксида бора приводит к снижению селективности образования акролеина и увеличению дезактивации катализатора.

Проведенные исследования показали, что условия приготовления гамма-оксида алюминия (рН среды на стадии осаждения, введение ПАВ, температура прокаливания и природа кислоты-пептизатора) оказывают существенное влияние на структурно-фазовые особенности исследуемых систем и, соответственно, активность и стабильность катализатора в процессе дегидратации. В результате были выбраны рекомендуемые условия приготовления катализатора дегидратации глицерина в акролеин: рН на стадии осаждения – 10; пептизатор – щавелевая кислота; температура прокаливания – 600 °С; модифицирующая добавка – оксид бора (до 1 % масс.).

В данных условиях получена каталитическая система БАО-1 ($0.5\text{B}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), характеризующаяся умеренной кислотностью (концентрация кислотных центров – 110 мкмоль/г) и развитой мезопористостью (удельная площадь поверхности – 185 м²/г). Данная каталитическая система характеризуется высокой селективностью и стабильностью в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин (после 10 ч проведения процесса селективность образования акролеина составила ~ 67 % при полной конверсии глицерина).

В четвертой главе представлены результаты исследования закономерностей процесса парофазной дегидратации глицерина на разработанном катализаторе БАО-1.

Исследование закономерностей процесса парофазной дегидратации глицерина в присутствии катализатора БАО-1 и разработку кинетической модели проводили с использованием метода «дифференциального реактора» при низких степенях превращения исходного реагента.

Эксперименты по исследованию влияния температуры и концентрации глицерина в питающем потоке на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин проводили в интервале температур 300-375 °С и концентрации глицерина 10-30 % масс. Катализатор БАО-1 предварительно измельчали для получения гранул размером 2.0-3.0 мм и загружали в реактор между слоями инертной насад-

ки. 20 %-ный водный раствор глицерина подавали с постоянным расходом 1.0 см³/мин.

В ходе экспериментов было установлено, что при проведении процесса при температурах ниже 320 °С наблюдается резкое падение селективности. По-видимому, это связано с более медленной десорбцией продуктов реакции и глицерина, что приводит к увеличению выхода продуктов олигомеризации. При температурах более 350 °С наблюдается снижение селективности образования акролеина за счет увеличения количества продуктов конденсации акролеина, о чем свидетельствует увеличение массы катализатора после проведения процесса. Наибольшая селективность образования акролеина достигается в интервале температур 320-350 °С.

При увеличении концентрации глицерина в питающем потоке конверсия глицерина снижается, а селективность образования акролеина увеличивается незначительно. При увеличении концентрации глицерина более 30 % наблюдается быстрая дезактивация. По-видимому, это связано с тем, что происходит блокирование активных центров катализатора продуктами конденсации акролеина с глицерином. Использование водного раствора глицерина с концентрацией ниже 10 % масс. нецелесообразно за счет увеличения затрат на выделение продуктов реакции.

При исследовании области протекания процессов было установлено, что степень превращения глицерина не зависит от размера зерен катализатора и от объемной скорости подачи реакционной смеси при постоянном времени контакта.

Кинетические эксперименты проводили в интервале температур 320-350 °С и атмосферном давлении на лабораторной установке непрерывного действия. Водный раствор глицерина (10-30 % масс.) подавали с постоянным расходом 1.0 см³/мин. Катализатор БАО-1 предварительно измельчали для получения гранул размером 2.0-3.0 мм и загружали в реактор между слоями инертной насадки. Масса катализатора во всех экспериментах составляла 0.25 г.

Кинетическая модель процесса парофазной дегидратации глицерина имеет следующий вид:

$$\text{- скорость образования акролеина } r_1 = k_{0,1} \cdot e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} \cdot C_4^{n_1},$$

$$\text{- скорость образования ацетола } r_2 = k_{0,2} \cdot e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} \cdot C_4^{n_2},$$

- скорость образования ацетальдегида $r_3 = k_{0,3} \cdot e^{-\frac{E_{a,3}}{R \cdot T}} \cdot C_4^{n_3}$,

- скорость расходования глицерина $r_4 = k_{0,4} \cdot e^{-\frac{E_{a,4}}{R \cdot T}} \cdot C_4^{n_4}$,

где r_1, r_2, r_3 – скорость образования акролеина, ацетола и ацетальдегида, соответственно, моль/(мин·Г_{кат}); r_4 – скорость расходования глицерина, моль/(мин·Г_{кат}); $k_{0,i}$ – предэкспоненциальный множитель; C_4 – концентрация глицерина на выходе из реакционной зоны, моль/л; $E_{a,i}$ – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; n_i – порядок реакции.

Для оценки кинетических констант, входящих в обобщенные математические модели кинетики окисления, были использован метод «дифференциальной эволюции» (differential evolution), реализованный в программном продукте Mathematica 5.0.

Результаты математической обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Параметр	Значение
$k_{0,1}$	$(3.98 \pm 0.07) \cdot 10^2$
$k_{0,2}$	$(2.55 \pm 0.05) \cdot 10^3$
$k_{0,3}$	$(5.52 \pm 0.11) \cdot 10^5$
$k_{0,4}$	$(1.20 \pm 0.02) \cdot 10^4$
$E_{a,1}$, кДж/моль	50.18 ± 0.11
$E_{a,2}$, кДж/моль	53.89 ± 0.10
$E_{a,3}$, кДж/моль	95.08 ± 0.10
$E_{a,4}$, кДж/моль	65.30 ± 0.09
n_1	$0.47 \pm 2.46 \cdot 10^{-3}$
n_2	$0.90 \pm 2.85 \cdot 10^{-3}$
n_3	$0.59 \pm 2.86 \cdot 10^{-3}$
n_4	$0.47 \pm 2.68 \cdot 10^{-3}$

Параметры и их доверительные интервалы в таблице 1 определены при уровне значимости 0.05 (доверительная вероятность 95 %). Адекватность полученных уравнений оценивали с помощью критерия Фишера.

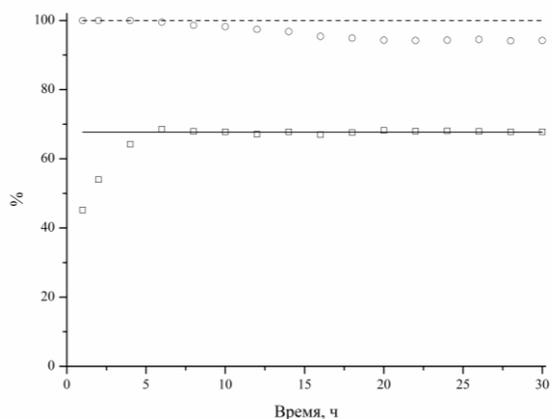


Рис. 8. Расчетные и экспериментальные данные по длительному каталитическому эксперименту по парофазной дегидратации глицерина в акролеин. Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 30 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см³/мин, нагрузка на катализатор – 0.0338 л/(г_{кат}·мин).

□ – экспериментальная конверсия глицерина; ○ – экспериментальная селективность образования акролеина; --- расчетная конверсия глицерина; — расчетная селективность образования акролеина

ла 68 % (рис. 8).

В пятой главе проведен технико-экономический анализ технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина.

Разработка технологической схемы проводилась на основании полученных данных по основным закономерностям и по кинетике процесса. Для расчета была принята производительность опытно-промышленной установки – 1000 тонн в год акриловой кислоты при 8000 рабочих часов в году.

Для получения данных по равновесиям жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции дегидратации глицерина в акролеин использовали уравнение NRTL. Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL находили с помощью системы компьютерного моделирования ChemCad 6.3. Неизвестные параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL находили с помощью псевдо-экспериментальных данных, полученных методом UNIFAC (Aspen Plus 7.1).

Принципиальная (расчетная) схема процесса получения акролеина приведена на рис. 9.

На базе предложенных кинетических уравнений были определены оптимальные условия проведения процесса парофазной дегидратации глицерина: температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 30 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см³/мин, нагрузка на катализатор – 0.0338 л/(г_{кат}·мин).

При проведении процесса дегидратации глицерина в течение 30 ч в присутствии катализатора БАО-1 дезактивация была незначительной, селективность образования акролеина составила

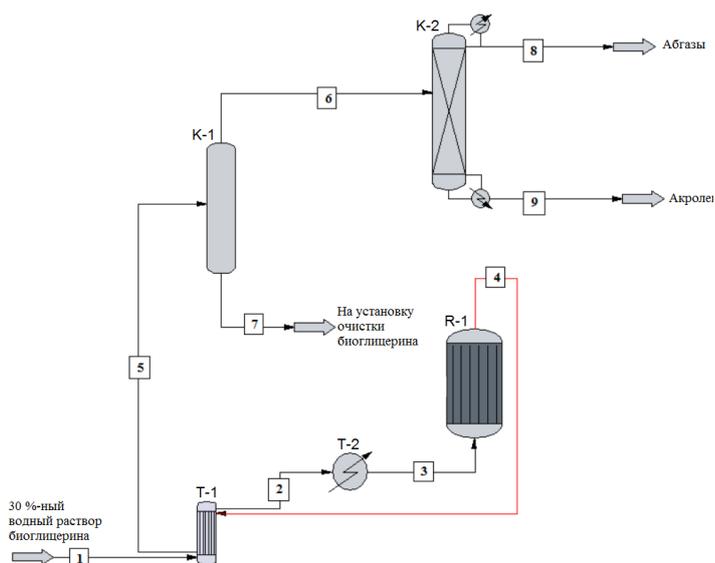


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина на катализаторе БАО-1. Т-1 – теплообменник; Т-2 – испаритель; R-1 – реактор синтеза акролеина; К-1 – колонна за-калки; К-2 – колонна выделения товарного акролеина

нологий получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина и окислением пропилена приведены в сводной таблице 2.

На основании проведенных расчетов с использованием системы компьютерного моделирования химико-технологических процессов ChemCad 6.3 при проведении процесса дегидратации 30 %-ного водного раствора глицерина при 330 °С и 1 атм степень превращения глицерина составила 100 %; выход акролеина – 67.6 %; удельная производительность реактора 72.6 кг/(ч · м³_{кат}). Содержание акролеина в товарном продукте – 96.8 %.

Результаты сравнения технико-экономических показателей тех-

Таблица 2

Результаты сравнения технико-экономических показателей

Технология	Затрат на сырье, руб/т	Затраты на энергетику, руб/т	Общая себестоимость, руб/т
Окисление пропилена	39568	3531	43099
Дегидратация глицерина	31184	8732	39916

Исходя из энергосырьевых издержек на производство (таблица 5.3), можно сделать вывод о том, что себестоимость акролеина по разработанной технологии на 7 % ниже по сравнению с себестоимостью акролеина, получаемого по традиционной технологии окисления пропилена.

В шестой главе диссертации описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов, подготовки и приготовления катализаторов и анализа.

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Проведена сравнительная оценка эффективности кислотных катализаторов в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин. Показано, что среди испытанных каталитических систем катализаторы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующиеся умеренной кислотностью, являются наиболее эффективными.

2. Проведена оптимизация состава и разработана методика получения катализатора на основе гамма-оксида алюминия. Проведенные исследования показали, что условия приготовления оксида алюминия (рН среды на стадии осаждения, введение ПАВ, температура прокаливания и природа кислоты-пептизатора) оказывают существенное влияние на структурно-фазовые особенности исследуемых систем и, соответственно, активность и стабильность катализатора в процессе дегидратации. В результате были выбраны оптимальные условия приготовления катализатора дегидратации глицерина в акролеин: рН на стадии осаждения – 10; пептизатор – щавелевая кислота; температура прокаливания – 600 °С; модифицирующая добавка – оксид бора (до 1 % масс.). В данных условиях получена каталитическая система БАО-1 ($0.5\text{B}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), характеризующаяся умеренной кислотностью (концентрация кислотных центров – 110 мкмоль/г) и развитой мезопористостью (удельная площадь поверхности – 185 м²/г).

3. Исследованы основные закономерности и определены оптимальные условия процесса получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина на разработанном катализаторе БАО-1.

4. Исследована кинетика процесса парофазной дегидратации глицерина на разработанном катализаторе. Полученные кинетические уравнения для скоростей образования продуктов реакции и расходования исходного вещества адекватно описывают экспериментальные данные.

5. Разработана высокоэффективная технология получения акролеина из растительного сырья. Проведен технико-экономический анализ технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина. Разработана принципиальная технологическая схема получения акролеина. Проведена оценка основных экономических характеристик разработанной технологии, и сравнение ее с существующей технологией на основе пропилена. Показано, что при использовании предложенной технологии происходит снижение энергосырьевых затрат на 7 %.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Рогожин А.Е. Состояние и перспективы развития процессов каталитической дегидратации глицерина в акролеин // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 2. С. 15-22.
2. Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Рогожин А.Е. Катализаторы парофазной дегидратации глицерина в акролеин // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 3. С. 3-10.
3. Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Рогожин А.Е. Дезактивация кислотных катализаторов в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 4. С. 468-474.
4. Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Рогожин А.Е. Исследование влияния условий приготовления оксида алюминия на его каталитическую активность и стабильность в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 6. С. 746-752.
5. Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Рогожин А.Е. Модификация оксида алюминия как метод регулирования его активности и стабильности в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 9. С. 1286-1290.
6. Данов С.М., Есипович А.Л., Белоусов А.С., Рогожин А.Е. Исследование каталитической активности и стабильности сульфатированных оксидов переходных металлов в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 12. С. 42-47.
7. Esipovich A., Danov S., Belousov A., Rogozhin A. Improving methods of CaO transesterification activity // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. Vol. 395. P. 225-233.
8. Danov S., Esipovich A., Belousov A., Rogozhin A. Gas-phase dehydration of glycerol over commercial Pt/Al₂O₃ catalysts // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2015. Vol. 23. P.1138-1146.
9. Белоусов А.С., Данов С.М., Есипович А.Л. Парофазная дегидратация глицерина в акролеин // Тез. докл. Всероссийской молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы». Казань: КНИТУ, 2011. С. 79-81.

10. Белоусов А.С., Ширшин К.К., Есипович А.Л. Переработка биоглицерина с целью получения ценных химических продуктов // Тез. докл. XI Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». Нижний Новгород, 2012. С. 286-287.

11. Белоусов А.С., Данов С.М., Есипович А.Л. Катализаторы парофазной дегидратации глицерина в акролеин // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». Омск, 2012. С. 391-392.

12. Белоусов А.С., Рогожин А.Е., Есипович А.Л. Исследование стабильности кислотных катализаторов в процессе дегидратации глицерина в акролеин // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». Дзержинск, 2013. С. 185-186.

13. Белоусов А.С., Рогожин А.Е., Казанцев О.А., Есипович А.Л. Перспективы использования клеев на основе глицерина для деревообрабатывающей промышленности // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». Дзержинск, 2013. С. 186-188.

14. Belousov A., Danov S., Esipovich A., Rogozhin A. Vapor-phase dehydration of glycerol to acrolein over solid acid catalysts // International conference «Technical sciences: modern issues and development prospects». Sheffield, 2013. P. 117-120.

15. Данов С.М., Есипович А.Л., Рогожин А.Е., Белоусов А.С. Исследование влияния условий приготовления оксида алюминия на его активность и стабильность в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». Омск, 2014. С. 356-357.

16. Danov S.M., Esipovich A.L., Belousov A.S., Rogozhin A.E. Pt/ γ -Al₂O₃ as an efficient catalysts for gas-phase dehydration of glycerol towards acrolein // XV International scientific conference «High-tech in chemical engineering-2014». Moscow, 2014. С. 35.