

На правах рукописи

Козловский Роман Анатольевич



**Теоретические основы управления
селективностью в промышленных
каталитических процессах
оксиэтилирования**

05.17.04 – технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева

Научный консультант: Доктор химических наук, профессор
Швец Валерий Федорович

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Бухаркина Татьяна Владимировна,
РХТУ им. Д.И. Менделеева;
Доктор химических наук, профессор
Зотов Юрий Львович,
Волгоградский государственный технический
Университет;
Доктор химических наук, профессор
Харлампиди Харлампий Эвклидович,
Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Ведущая организация: Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета имени Р.Е. Алексева

Защита состоится 18 ноября 2011 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

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

Автореферат диссертации разослан «___» октября 2011 г.

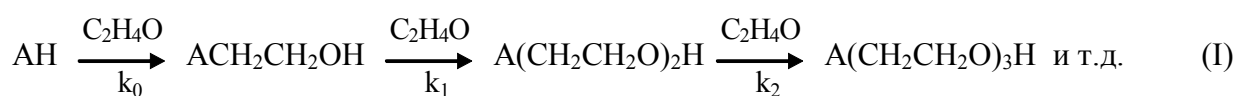
Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.02



Макаров М.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Оксид этилена (ОЭ) – один из самых крупнотоннажных промежуточных продуктов промышленного органического синтеза с годовым объемом производства около 21 млн. т. Большая его часть (около 80%) расходуется на производство продуктов моноприсоединения к веществам, содержащим подвижный атом водорода, таким как вода, спирты, карбоновые кислоты, фенолы, амины и их производные, с получением этиленгликоля (ЭГ), его простых и сложных моноэфиров, этаноламинов и их производных, имеющих важное народнохозяйственное значение. Этиленгликоль является сырьем для получения полиэтилентерефталата и антифризов, моноэфиры этиленгликоля применяются как растворители, основы гидротормозных жидкостей, антифризов, компоненты лакокрасочных композиций, косметических средств и пр. Оксиэтилирование означенных выше субстратов (АН) протекает по последовательно-параллельной реакции:



С позиции необходимости улучшения технико-экономических показателей технологий продуктов монооксиэтилирования чрезвычайно важной является задача повышения селективности за счет снижения доли последовательного полиоксиэтилирования. Кроме того, параллельно с оксиэтилированием зачастую протекают другие побочные реакции, приводящие к снижению селективности. Выход продукта моноприсоединения зависит от комплекса факторов: природы стартового вещества, типа катализа, температуры процесса, мольного соотношения $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}:\text{АН}$. Учитывая большой объем производства продуктов монооксиэтилирования, высокий и постоянно растущий рыночный спрос на них, актуальность разработки теоретических основ и способов управления селективностью в процессах присоединения этиленоксида к протонодонорным веществам не вызывает сомнения.

Цель работы: Создание, на основе общности механизма и кинетического описания, обобщенного теоретического представления о взаимосвязи кислотных свойств протонодонорных субстратов с селективностью образования продуктов их монооксиэтилирования, и разработка на его основе индивидуальных подходов для решения задач управления селективностью в промышленных реакциях оксиэтилирования основных классов протонодонорных реагентов, лежащих в широком диапазоне кислотности. Для достижения поставленной цели в качестве объектов исследования были выбраны: уксусная кислота, фенол, гидрохлорид триметиламина, этиленгликоль, н-бутанол и вода. Эти вещества покрывают всю практически важную область кислотности исходных реагентов в промышленных процессах оксиэтилирования, а соответствующие им продукты являются крупнотоннажными продуктами промышленной органической химии. В ходе работы решались следующие задачи:

- установление связи кислотности стартового вещества с селективностью в основно-каталитической реакции его оксиэтилирования;

- определение теоретически обоснованных подходов к выбору эффективных каталитических систем для селективного оксиэтилирования веществ в зависимости от их кислотности;

- выбор эффективных катализаторов селективного оксиэтилирования веществ с высокой относительной кислотностью (уксусная кислота, фенол, гидрохлорид триметиламина), установление физико-химических закономерностей как целевых, так и побочных реакций, разработка математических моделей, позволяющих оптимизировать процессы получения продуктов моноприсоединения ОЭ с высокой селективностью;

- формулирование принципов выбора каталитических систем для селективного оксиэтилирования веществ с относительно низкой кислотностью (гликоли, спирты), установление влияния поровой структуры и кислотно-основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов на их активность и селективность в реакции оксиэтилирования;

- установление физико-химических закономерностей гидратации оксида этилена при катализе анионами слабых кислот, разработка эффективной методики подбора катализаторов селективной гидратации;

- разработка математической модели процесса селективного получения ЭГ гидратацией ОЭ при катализе анионитами в карбонат/бикарбонатной форме, включающей количественное описание процессов дезактивации катализатора.

Научная новизна. Сформулированы теоретически обоснованные принципы выбора эффективных каталитических систем для процессов селективного моноприсоединения ОЭ к протонодонорным веществам, различающимся по своей кислотности в широком диапазоне значений pK_A .

Установлена количественная связь радиуса катиона соли уксусной кислоты с его каталитической активностью в реакции оксиэтилирования уксусной кислоты. Экспериментально показана значительно более высокая эффективность катализа ацетатом Cr(III) по сравнению с основным катализом. Впервые установлены физико-химические закономерности всех побочных реакций, протекающих при оксиэтилировании уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии как гомогенного, так и гетерогенного основного катализатора.

На основе изученных физико-химических закономерностей оксиэтилирования фенола установлено влияние степени оксиэтилирования, концентрации катализатора и температуры на концентрацию остаточных фенолятных групп в продукте реакции.

Установлены физико-химические закономерности всех реакций протекающих при взаимодействии ОЭ с гидрохлоридом триметиламмония в водной среде. Математическим моделированием установлено влияние различных параметров процесса (температуры, концентрации катализатора и оксида этилена) на состав образующихся продуктов.

Установлено влияние химического состава, температуры прокаливания, природы анионов на кислотно-основные свойства поверхности гидротальцитов и на их каталитическую активность и селективность в реакции оксиэтилирования спиртов и этиленгликоля.

Экспериментально показана взаимосвязь строения фосфитных предшественников с характеристиками фосфортитанатных оксидов, полученных алкоксо-методом (распределение кислотных и основных центров по силе, размер пор, удельная поверхность) и их каталитической активностью и селективностью в реакции оксиэтилирования этиленгликоля. Установлены причины высокой эффективности катализа: а) согласованный кислотно-основный механизм катализа (при одновременной активации гидроксильной группы гликоля на основном центре, и молекулы этиленоксида на соседнем кислотном центре поверхности); б) ситовый эффект, проявляемый вследствие высокоорганизованной однородной поровой структуры катализаторов.

Установлена количественная связь каталитической активности анионов слабых кислот и рН реакционной массы с селективностью в гидратации ОЭ. На основании изученных физико-химических закономерностей получено кинетическое описание гидратации оксида этилена в присутствии солей лимонной кислоты, позволяющее связывать состав продуктов реакции с составом катализатора (соотношением солей разной степени замещенности). Получено математическое описание процессов дезактивации гетерогенных катализаторов на основе анионитов в карбонат/бикарбонатной форме (деструкция активных центров и разбухание матрицы) в процессе гидратации ОЭ.

Практическая значимость работы. Предложены теоретически обоснованные принципы выбора высокоэффективных каталитических систем селективного получения монооксиэтилированных продуктов из субстратов, различающихся по своей кислотности в широком диапазоне значений pK_A .

Разработана полная кинетическая модель оксиэтилирования уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия, позволяющая оптимизировать процесс селективного получения моноацетата этиленгликоля при мольном соотношении реагентов близком к стехиометрическому. Предложена методика применения данной модели для описания процессов оксиэтилирования других карбоновых кислот. Разработана математическая модель процесса получения моно- и диацетатов этиленгликоля в проточном трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора на основе смолы АН-251, что позволило реализовать его в опытно-промышленном масштабе на ОАО «Казаньоргсинтез».

Разработана полная кинетическая модель процесса оксиэтилирования фенола в присутствии фенолята натрия, успешно примененная при реализации в опытно-промышленном масштабе процесса одностадийного получения феноксиданола с остаточным содержанием фенола не более 0,1% на ОАО «Казаньоргсинтез».

Разработана математическая модель процесса получения холинхлорида по реакции оксиэтилирования гидрохлорида триметиламмония, позволяющая оптимизировать технологические режимы с целью получения растворов холинхлорида заданного качества.

Разработаны гетерогенные каталитические системы для реакции оксиэтилирования спиртов и гликолей, проявляющие высокую активность и превосходящие по селективности гомогенные основные катализаторы.

Разработана кинетическая методика подбора катализаторов селективного получения этиленгликоля. Построена математическая модель непрерывного трубчатого реактора селективной гидратации оксида этилена в присутствии стационарного слоя катализатора - анионообменной смолы в карбонат/бикарбонатной форме, включающая в себя математическое описание дезактивационных процессов. Проведены успешные испытания гетерогенно-каталитического процесса на опытно-промышленной установке в ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Отдельные разделы данной работы проводились в рамках реализации следующих проектов: договора с ОАО «Нижнекамскнефтехим» № 70-1769-99 «Разработка гетерогенного катализатора процесса гидратации оксида этилена и условий его работы»; проекта № 203.02.03.004 подпрограммы № 203 МНТП министерства образования РФ «Разработка новых физико-химических принципов организации и управления каталитическими процессами с участием α -оксидов»; гранта министерства образования РФ № 003.02.03.05 «Разработка новых селективных гетерогенных катализаторов для синтеза гликолей и их производных».

Личный вклад автора состоял в выборе направлений исследований, постановке задач, разработке методических подходов, обобщении достигнутых результатов и выработке рекомендаций по опытно-промышленному внедрению процессов. Все представленные данные получены при непосредственном участии автора в проведении экспериментов.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Голландско-украинском международном семинаре по катализу (Киев, 2000); XV международной конференции по химическим реакторам Химреактор-15 (Хельсинки, 2001); V международной конференции по катализу Europacat-V (Лимерик, 2001); VI международный симпозиум по кислотно-основному катализу ABC-IV (Матсуяма, 2001); Международном симпозиуме «Современные проблемы физической химии» (Донецк, 2002); V международной конференции по катализу Europacat-VI (Инсбрук, 2003); XVI международной конференции по химическим реакторам Химреактор-16 (Берлин, 2003); XX международном симпозиуме по дезактивации катализаторов (Берлин, 2006); XVII международной конференции по химическим реакторам Химреактор-17 (Афины - Крит, 2006); Всероссийской конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 2006); XVIII международной конференции по химическим реакторам Химреактор-18 (Мальта, 2008) и проч.

Публикации. По результатам настоящей работы опубликовано 60 работ, в том числе 17 публикаций в ведущих рецензируемых журналах, 9 патентов и 2 заявки на изобретение.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложений. Текст изложен на 303 страницах, включает 56 рисунков, 85 таблиц. Список литературы содержит 319 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертационной работы и сформулирована генеральная цель.

В **первой главе** проанализирован обширный теоретический материал по механизму и кинетике каталитических процессов оксиэтилирования веществ различной кислотности, и сформулированы основные задачи работы.

На основании представлений о механизме оксиэтилирования протонодонорных веществ выведено обобщенное кинетическое уравнение:

$$r = [C_2H_4O] \times ([HA_0] + \sum(a_i[ROH_i])) \times \sum(k'_i [Nu_i]) \quad (1)$$

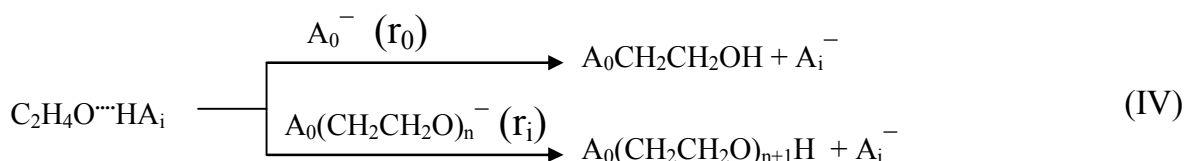
где: $k'_i = k_i K_0$; K_0 – константа равновесия активации молекулы ОЭ исходным реагентом (HA_0); $a_i = K_i / K_0$ – относительная сольватационная активность остальных протонодоноров в реакционной массе (ROH_i); Nu_i – нуклеофил, атакующий ОЭ; k_i – константа скорости лимитирующей стадии реакции (II):



Величины K_i , и k_i зависят от кислотности HA_0 и основности Nu_i . Для стартовых веществ (HA_0) значения pK_A лежат в широких пределах. Например, при 25 °С pK_A уксусной кислоты 4,76, фенола 9,78, триметиламмония ($(CH_3)_3NH^+$) 9,8, этиленгликоля 14,15, метилцеллозольва 14,9, метанола 15,2, воды 15,7, н-бутанола 15,9. При основном катализе Nu_0 является основание, сопряженное со стартовым веществом (A_0^-). Однако, при появлении продуктов (HA_i или $A_0(CH_2CH_2O)_nH$) реакции (I), они так же образуют сопряженные основания по равновесию:



С этого момента реакция протекает по двум параллельным маршрутам: целевому - образованию продукта моноприсоединения, и побочному - полиоксиэтилирования:



Каталитическая активность анионов (k_i) коррелирует с кислотностью HA_i по уравнению Бренстеда: $k_i = G(K_A^{(i)})^\alpha$. Учитывая это, а также уравнение (1) и равновесие (III), получено выражение отношения скоростей побочного и целевого расходования ОЭ:

$$\frac{r_i}{r_0} = \frac{k_i[A_i^-]}{k_0[A_0^-]} = \frac{G_i (K_A^{A_iH})^{\alpha_i} K_A^{A_iH} [A_iH]}{G_0 (K_A^{A_0H})^{\alpha_0} K_A^{A_0H} [A_0H]} = \frac{G_i (K_A^{A_iH})^{\beta_i} [A_iH]}{G_0 (K_A^{A_0H})^{\beta_0} [A_0H]}, \text{ где } \beta = \alpha + 1 \quad (2)$$

Обширнейший экспериментальный и теоретический материал, полученный Лебедевым Н.Н. и сотр. позволил обобщить значения этих параметров для основных классов реагентов (табл. 1).

Таблица 1. Значения параметров G , α и β уравнения (2). Значения G приведены для констант скоростей третьего порядка ($\text{л}^2/(\text{моль}^2\text{с})$). Температура 100-130 °С.

Реагент	G	α	β
H_2O	$4,65 \cdot 10^{-10}$	-0,35	0,65
Целлозольвы	$6,77 \cdot 10^{-10}$	-0,35	0,65
Спирты алифатические	$1,41 \cdot 10^{-9}$	-0,35	0,65
Фенолы	$3,8 \cdot 10^{-5}$	-0,18	0,82
Карбоновые кислоты алифатические	2,8	0,6	1,6

Селективность монооксиэтилирования (S) связана с отношением r_i/r_0 : $S = (1 + r_i/r_0)^{-1}$, откуда, с учетом уравнения (2) и равновесия (III), получается выражение, связывающее допустимое значение конверсии стартового вещества (X_{A_0H}) для получения продукта монооксиэтилирования с заданной селективностью в зависимости от pK_A стартового вещества:

$$X_{A_0H} = \frac{Z}{Z + A}, \text{ где: } Z = \frac{1-S}{S^2}; A = \frac{G_i (K_A^{A_iH})^{\beta_i}}{G_0 (K_A^{A_0H})^{\beta_0}} \quad (3)$$

Значения β_0 и G_0/G_i (табл. 1) были аппроксимированы как функции от $pK_A^{A_0H}$. Это позволило рассчитать по уравнению (3) зависимости X_{A_0H} от $pK_A^{A_0H}$ для селективности 90, 95 и 99% (рис. 1).

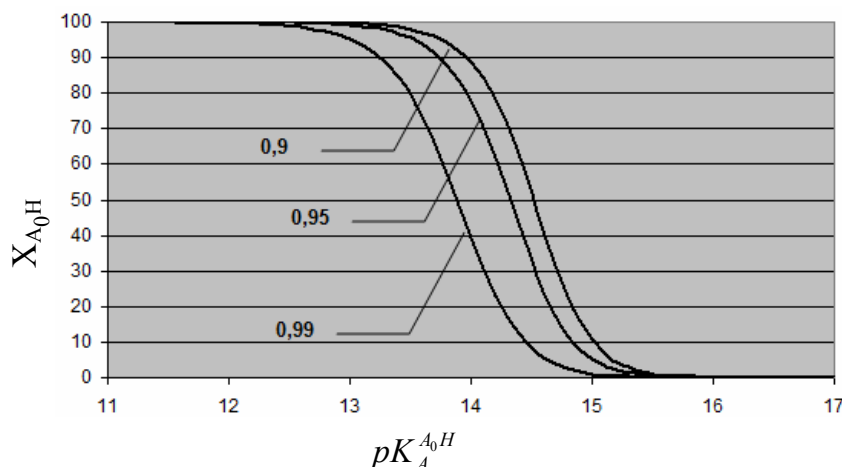


Рисунок 1. Рассчитанные по уравнению (3) допустимые степени конверсии стартового вещества, при которых обеспечиваются заданные селективности образования продукта моноприсоединения (указаны на графике).

Полученные данные показывают, что при основном катализе для веществ с $pK_A < 12-13$ высокий выход продукта монооксиэтилирования достигается при мольном соотношении ОЭ и стартового вещества близком к стехиометрическому. В случае веществ с pK_A выше 13-14 допустимая степень конверсии резко падает с ростом pK_A . Отсюда следует вывод, что высокую селективность при оксиэтилировании спиртов, гликолей и воды можно обеспечить только двумя способами: а) «экстенсивный» - использование большого мольного избытка HA_0 по отношению к ОЭ (до 15-20, как при получении этиленгликоля и цел-

лозольвов); б) «интенсивный» - разработка каталитической системы, которая селективно ускоряет только или преимущественно первую стадию реакции. Требуемая каталитическая система должна либо возбуждать новый маршрут (с другим механизмом) моноприсоединения этиленоксида, не ускоряя полиоксиэтилирование, либо изменять соотношение $[A_iH]/[A_0H]$ вблизи каталитического центра. Последний вариант возможен только при использовании гетерогенных катализаторов, способных проявлять ситовый или мембранно-разделительный эффект.

В процессах получения продуктов монооксиэтилирования всегда протекает ряд побочных реакций, не связанных с основной цепочкой (I), а являющихся результатом других взаимных превращений компонентов реакционной массы. Эти реакции также снижают выход целевого продукта. Поэтому одной из важнейших практических задач является разработка адекватных кинетических моделей основной и всех побочных реакций, позволяющих оптимизировать условия процессов с целью достижения максимальной селективности.

Вторая глава посвящена разработке принципов организации селективного монооксиэтилирования карбоновых кислот на примере уксусной кислоты. Значения pK_A для большинства карбоновых кислот лежат в области от 2 до 9. В соответствии с закономерностями, представленными выше (рис. 1), очевидно, что высокая селективность монооксиэтилирования может быть достигнута при высоких степенях конверсии исходной кислоты с применением обычного основного катализа.

Для изучения влияния природы катиона на механизм и кинетику оксиэтилирования уксусной кислоты был выбран ряд ацетатов с катионами: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cr^{3+} , $[(Me)_4N]^+$, $[(Et)_4N]^+$, $[(Bu)_4N]^+$. Было установлено, что каталитическая активность всех солей, за исключением ацетата хрома, растет с увеличением размера катиона (табл. 2).

Таблица 2. Влияние природы и размера катиона катализатора на скорость реакции оксида этилена с уксусной кислотой при $90^\circ C$. $k_{KT,1}$ – константа скорости каталитической реакции.

Катализатор	$k_{KT,1} \times 10^{-4}$, $л^2 / (моль^2 \cdot с)$	Радиус катиона, Å	Радиус ацетат-аниона, Å
Ацетат лития	1,35	0,78	1,56
Ацетат натрия	1,80	0,98	
Ацетат калия	2,17	1,33	
Ацетат тетраметиламмония	4,80	3,47	
Ацетат тетраэтиламмония	5,30	4,00	
Ацетат тетрабутиламмония	6,52	4,94	
Ацетат хрома(III)	67,9	0,64	

Была получена корреляционная зависимость, демонстрирующая решающий вклад диссоциации в каталитическую активность основных катализаторов:

$$\ln k_{HK,1} = -(6,53 \pm 0,05) - \frac{(5,47 \pm 0,18)}{r_- + r_+} \quad (4)$$

Ацетат хрома по каталитической эффективности не укладывается в закономерности основного катализа и намного превышает его по активности и селективности (табл. 2 и 3). Причина этому – иной механизм катализа, а именно – металлокомплексный.

Таблица 3. Влияние природы катализатора на селективность реакции образования моноацетата этиленгликоля ($S_{\text{МАЭГ}}$) и на энергию активации (E_A) в реакции уксусной кислоты с ОЭ и эпихлоргидрином. $X_{\text{УК}}$ – степень конверсии уксусной кислоты.

Катализатор	$t = 130^\circ\text{C}, [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_0/[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 1,05$			$E_A, \text{кДж/моль}$	
	$C_{\text{КАТ}}, \text{моль/л}$	$X_{\text{УК}}, \%$	$S_{\text{МАЭГ}}$ по уксусной кислоте	ОЭ	Эпихлоргидрин
Ацетат калия	0,176	98	0,60	73,4	77,4
Пиридин	0,167	97	0,53		
Триэтилбензиламмоний бромид	0,177	93	0,69		
Тетраэтиламмний бромид	0,182	97	0,51		
Ацетат хрома	0,021	99	0,97	49,9	67,3

Была подробно изучена кинетика оксиэтилирования уксусной кислоты при катализе ацетатом хрома. Установлено, что $\text{Cr}(\text{OAc})_3$ катализирует только присоединение ОЭ к уксусной кислоте и не катализирует дальнейшее присоединение ОЭ по спиртовой группе моноацетата этиленгликоля (МАЭГ).

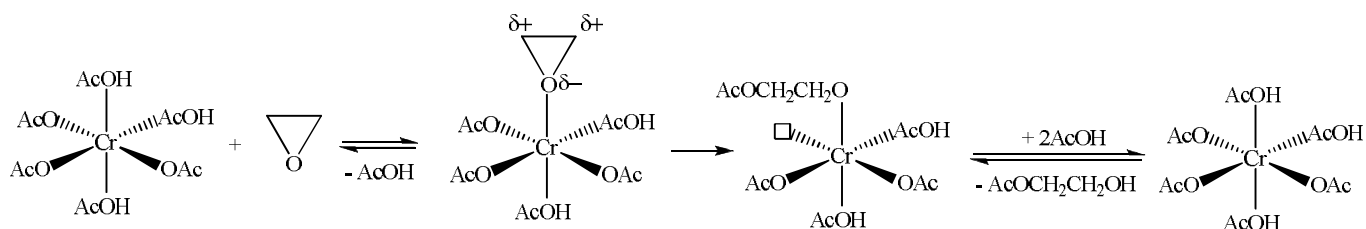


Рисунок 2. Механизм катализа $\text{Cr}(\text{OAc})_3$.

На основании представлений о механизме и полученных кинетических данных было установлено, что каталитической активностью обладают три комплекса, отличающиеся составом лигандов, и находящиеся между собой в равновесии:

$$\text{Kat1} = [\text{Cr}(\text{OAc})_3 \cdot (\text{AcOH})_3]$$

$$\text{Kat2} = [\text{Cr}(\text{OAc})_3 \cdot (\text{AcOH})_2 \cdot (\text{AcOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$$

$$\text{Kat3} = [\text{Cr}(\text{OAc})_3 \cdot (\text{AcOH}) \cdot (\text{AcOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$$

$$K_1 = [\text{Kat2}][\text{AcOH}] / ([\text{Kat1}][\text{AcOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]) \quad (5)$$

$$K_2 = [\text{Kat3}][\text{AcOH}] / ([\text{Kat2}][\text{AcOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]) \quad (6)$$

Каждый из комплексов имеет собственную каталитическую активность, поэтому общее кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$r = (k_H[\text{AcOH}]([\text{AcOH}] + a_H[\text{МАЭГ}]) + k_{\text{кат1}}([\text{Kat1}] + b_{\text{кат2}}[\text{Kat2}] + b_{\text{кат3}}[\text{Kat3}]) / ([\text{AcOH}] + [\text{МАЭГ}]))[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}] \quad (7)$$

где: k_H – константа скорости некаталитической реакции; a_H – сольватационная активность МАЭГ в некаталитической реакции; $k_{\text{кат1}}$, $k_{\text{кат2}}$, $k_{\text{кат3}}$ – константы скорости каталитической реакции с участием соответствующих форм катализатора; $b_{\text{кат2}} = k_{\text{кат2}}/k_{\text{кат1}}$; $b_{\text{кат3}} = k_{\text{кат3}}/k_{\text{кат1}}$ – относительные каталитические активности комплексов.

Обработкой экспериментальных данных были вычислены параметры кинетического уравнения (7), позволяющие адекватно описывать состав реакционной массы (рис. 3):

$$k_H = \exp((18 \pm 4) - (10400 \pm 1500)/T), \text{ л}^2\text{моль}^{-2}\text{мин}^{-1}$$

$$k_{\text{кат1}} = \exp((23 \pm 1,2) - (8059 \pm 430)/T), \text{ л}^2\text{моль}^{-2}\text{мин}^{-1}$$

$$a_H = 0,85 \pm 0,4 ; K_1 = K_2 = 11 \pm 1,8 ; b_{\text{кат2}} = 37,6 \pm 2,7 ; b_{\text{кат3}} = 2,3 \pm 0,12$$

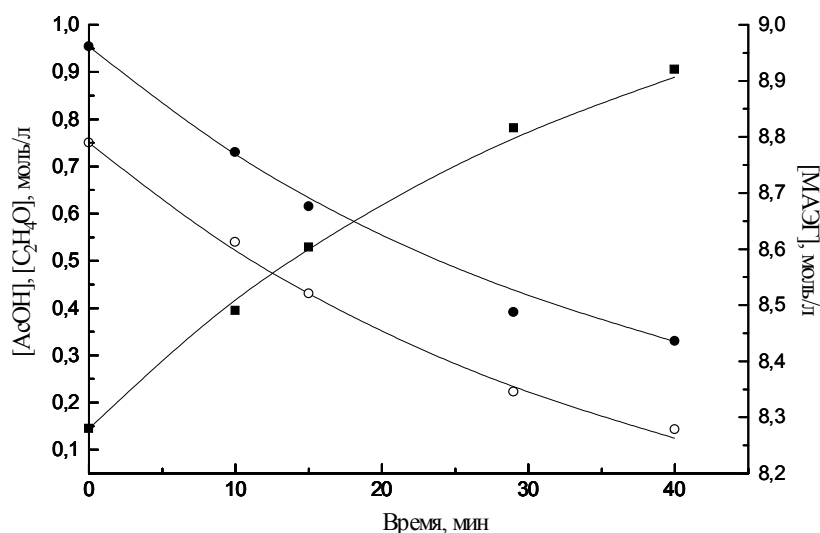
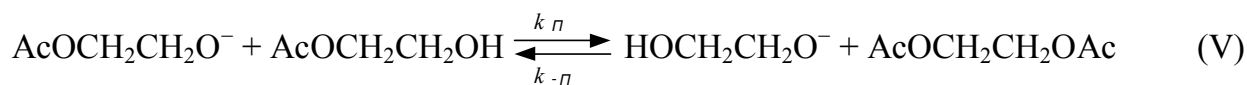


Рисунок 3. Зависимость концентраций оксида этилена (•), уксусной кислоты (○) и МАЭГ (■) от времени.

Условия: $[Kat]_0 = 1,02 \times 10^{-2}$ моль/л, $t = 100$ °С; Символы — эксперимент, линии — расчет по уравнению (7).

Несмотря на высокую эффективность, катализу ацетатом хрома присущи недостатки: реакционная масса имеет интенсивную окраску; соединения Cr(III) относятся к третьему классу опасности, а соединения Cr(IV) — к пятому. Поэтому для крупнотоннажных производств предпочтительнее катализ ацетатом натрия.

Однако, в случае основного катализа, помимо нежелательных реакций полиоксиэтилирования (I), в реакционной массе протекают и другие побочных реакции, снижающие селективность процесса: переэтерификация (V) и алкоголиз О-алкильной связи (VI).



Все побочные реакции катализируются сильными основаниями — алкоголятами, сопряженными с продуктами оксиэтилирования, появляющимися при высоких степенях конверсии уксусной кислоты. В результате кинетического моделирования всех целевых и побочных реакций были определены параметры соответствующих им кинетических уравнений:

константа скорости переэтерификации (V): $k_{II} = \exp(21,2 - 7002/T)$, л/(моль с)

константа равновесия переэтерификации (V): $K_{II} = \exp(-2,82 + 793/T)$

константа скорости О-алкильного разрыва (VI): $k_O = \exp(31,91 - 16664/T)$, л/(моль с)

константа скорости полиоксиэтилирования (I): $k_I = \exp(16,18 - 8874/T)$, л²/(моль²с)

сольватационная активность МАЭГ, как функция состава среды: $a = 0,129 C_{VK,0} / C_{OЭ,0}$

константа протолитического равновесия: $K = C_{AcO} \cdot C_{ROH} / (C_{VK} \cdot C_{RO}^-) = 10^{10}$

Аррениусовские зависимости для констант некаталитического и каталитического оксиэтилирования уксусной кислоты известны из работ Лебедева Н.Н.:

$$k_H = \exp(12,48 - 9731/T), \text{ л}^2/(\text{моль}^2\text{с}); \quad k_{KT} = \exp(15,91 - 8825/T), \text{ л}^2/(\text{моль}^2\text{с}).$$

Полученная кинетическая модель, адекватно описывает процесс оксиэтилирования уксусной кислоты при катализе ацетатом натрия, в том числе и в области исчерпания кислоты (рис. 4 и 5).

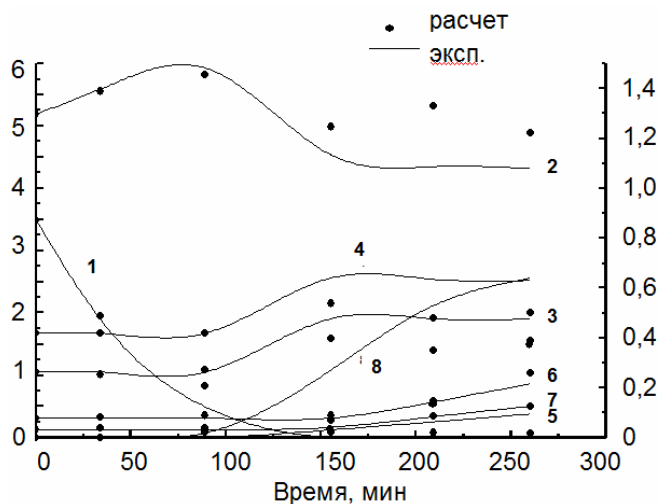


Рисунок 4. Экспериментальные и расчетные зависимости от времени.

По левой оси: концентрации 2 – МАЭГ; 3 – ЭГ; 4 – ДАЭГ (моль/л); по правой оси: концентрации 1 – УК; 5 – ДЭГ; 6 – МАДЭГ; 7 – ДАДЭГ (моль/л) и 8 – мольная доля алкоголят-аниона от общего количества катализатора.

Рисунок 5. Состав реакционной массы в зависимости от степени оксиэтилирования (β). Условия: 90 °С, $C_{KT} = 0,3$ моль/л. (N_i – число молей i -го компонента, $N_{УК,0}$ – начальное количество молей уксусной кислоты)

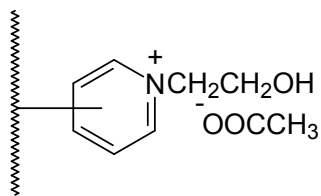
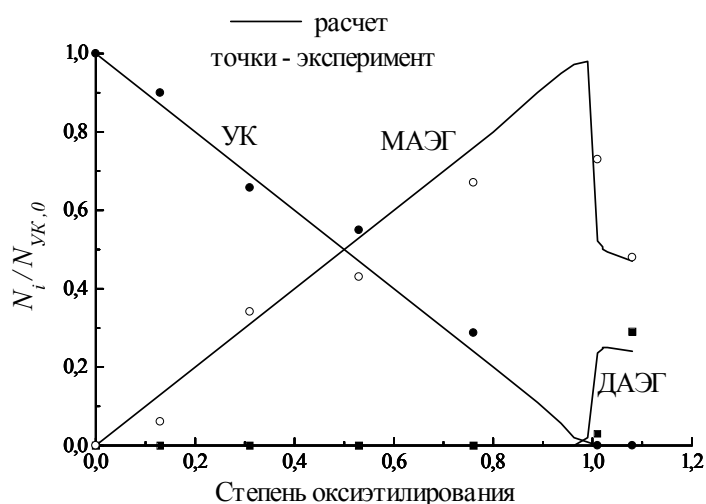


Рисунок 6. Строение активного центра катализатора АН-251.

Безусловно, для промышленного применения наиболее эффективен гетерогенный катализ. В качестве катализатора был выбран анионит АН-251, строение активных центров которого приведено на рисунке 6, т.к. он проявил большую термическую и механическую стабильность, чем АВ-17Т, содержащий четвертичные аммониевые центры. Была изучена кинетика оксиэтилирования уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии анионита АН-251.

Сначала были определены константы скорости оксиэтилирования в реакторе с мешалкой, в кинетической области протекания реакции: для уксусной кислоты: $k_{УК,АН-251} = \exp(6,5 - 8390/T), \text{ л}^2/(\text{моль}\times\text{г}\times\text{с});$ для ангидрида: $k_{VA} = \exp(12,9 - 8438/T), \text{ л}/(\text{г}\times\text{с}).$ Была также определена относительная сольватационная активность уксусного ангидрида: $a = 0,71.$

При изучении кинетики реакции в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора АН-251 в кинетические уравнения ввели диффузионные коэффициенты ($b_{УК}$, $b_{УА}$), учитывающие диффузионное сопротивление в слое катализатора:

$$r_{УК} = b_{УК} (k_{H,1} C_{УК} + k_{УК,АН-251} C_{КТ}) (C_{УК} + a C_{МАЭГ}) C_{ОЭ}$$

$$r_{УА} = b_{УА} k_{УА,АН-251} C_{КТ} C_{УА} C_{ОЭ}$$

Также была изучена реакция ацилирования МАЭГ уксусным ангидридом с образованием диацетата этиленгликоля (ДАЭГ). Было получено кинетическое уравнение и температурные зависимости констант скоростей каталитической и некаталитической реакций:

$$r_{АЦ} = (k_{АЦ,Н} (C_{РОН} + C_{УК}) + k_{АЦ,КТ} C_{КТ}) C_{МАЭГ} C_{УА}$$

$$k_{АЦ,Н} = \exp(5,49 - 5242/T), \text{ л}^2/(\text{моль}^2\text{с}); k_{АЦ,КТ} = \exp(18,2 - 7557/T), \text{ л}^2/(\text{моль}^2\text{с})$$

На базе полученного кинетического описания была построена математическая модель процесса получения смеси МАЭГ и ДАЭГ оксиэтированием УК и УА в реакторе со стационарным слоем анионита АН-251. В табл. 4 приведены составы продуктов реакции, полученные экспериментально и рассчитанные по модели.

Таблица 4. Экспериментальный и рассчитанный по модели состав продуктов оксиэтирования смесей УК и УА при катализе АН-251. $t = 135 \text{ }^\circ\text{C}$.

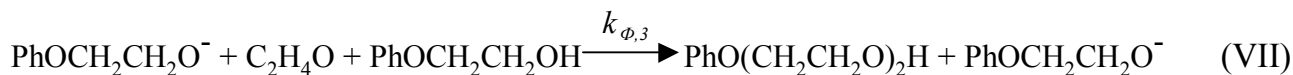
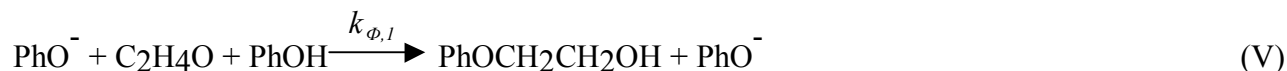
Исходные концентрации, моль/л			Время контакта, мин.	Состав продукта, % масс.					
УК	УА	ОЭ		УК		МАЭГ		ДАЭГ	
				Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.
5,6	2,8	8,45	50	0,2	0,3	52,6	51,8	43,4	40,9
1,99	4,7	7,86	60	0,1	0,0	14,0	13,8	72,0	69,2

Практическая ценность смесей МАЭГ и ДАЭГ заключается в том, что они являются отвердителями жидкостекольных смесей в литейной промышленности. При этом в конечном продукте должно быть строго соблюдено соотношение МАЭГ и ДАЭГ, а содержание УК не должно превышать 0,5% масс. Полученная модель была успешно использована для проектирования опытно-промышленной установки производства смесей МАЭГ и ДАЭГ в проточном кожухотрубном реакторе со стационарным слоем анионита АН-251 на ОАО «Казаньоргсинтез». Кондиционный продукт получался непосредственно на выходе из реактора и не требовал дополнительных стадий очистки.

Третья глава посвящена разработке математической модели процесса получения феноксиэтанола, позволяющей оптимизировать условия процесса с целью получения продукта с заданной концентрацией остаточного фенола. Для фенола $pK_A = 9,78$. Согласно представленными выше закономерностям (рис. 1), очевидно, что феноксиэтанол можно получать с высокой селективностью, не используя при этом большой мольный избыток фенола по отношению к ОЭ. Однако в товарном продукте содержание остаточного фенола не должно превышать 0,1% масс.

В результате исследований было установлено, что при исчерпании фенола его остаточное содержание в реакционной массе определяется концентрацией катализатора, нахо-

дящегося в форме фенолята. Распределение катализатора между фенолятной и алкоголятной формой зависит от соотношения скоростей конкурирующих реакций:



Была построена кинетическая модель процесса, учитывающая протолитическое рав-

новесие: $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{O}^- + \text{PhOH} \xrightleftharpoons{K} \text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{PhO}^-$, согласно которому концентрация фенолят-аниона вычисляется как:

$$C_{\text{PhO}^-} = \frac{C_{(\text{PhOH}+\text{PhO}^-)}K + C_{\text{КТ}}K + C_{\text{РОН}} - \sqrt{(C_{(\text{PhOH}+\text{PhO}^-)}K + C_{\text{КТ}}K + C_{\text{РОН}})^2 - 4K^2C_{(\text{PhOH}+\text{PhO}^-)}C_{\text{КТ}}}}{2K}$$

Модель адекватно описывает состав продуктов реакции и распределение катализатора между фенолятной и алкоголятной формой (рис. 7).

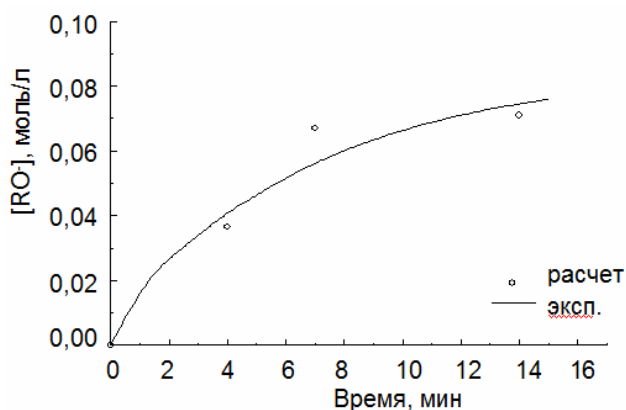


Рисунок 7. Экспериментальная и расчетная кривая накопления алкоголят-аниона.

Полученная модель была успешно использована для оптимизации технологических параметров опытно-промышленной установки производства феноксиэтанола на ОАО «Казаньоргсинтез» с содержанием остаточного фенола не выше 0,1% масс, удовлетворяющего показателям качества ТУ 6-36-0203335. В табл. 5 приведены данные по составу продукта, полученного на установке и рассчитанного по модели.

Таблица 5. Зависимость концентрации остаточного фенола (фактической и рассчитанной по модели) от условий синтеза. Начальная температура исходной смеси: 20 °С, $C_{\text{КТ}} = 0,025$ моль/л; $\beta = 1,03$.

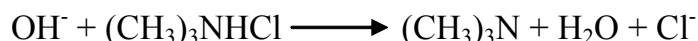
Время контак-та, мин	Линейная скорость, м/с	Коэффициент теплопередачи, Вт/м ² /К		t _{max} , °С расч. по модели	Конечная концентрация фенола, % масс		X _{PhO⁻} , расч. по модели
		По критер. ур-ям	Расч. по модели		Эксп.	Расч.	
60,0	0,005	90,0	100,0	390,0	0,125	0,122	0,520
20,0	0,015	140,0	135,0	315,0	0,080	0,082	0,348

Четвертая глава посвящена изучению кинетических закономерностей и моделированию процесса получения водных растворов холинхлорида (XX) по реакции оксиэтилирования гидрохлорида триметиламина (ГХ):



Холинхлорид - один из представителей витаминов группы В, широко применяемый в качестве витаминизирующей добавки к кормам сельскохозяйственных животных, птиц и пушных зверей. В этой связи жестко нормируется содержание вредных примесей в конечном продукте. Эти примеси являются веществами, образующимися в результате различных химических реакций, протекающих в реакционной массе наряду с целевой реакцией (VIII).

Поскольку кислотность аниона триметиламмония $((\text{CH}_3)_3\text{NH}^+)$ относительно высока ($\text{pK}_A = 9,8$), то наиболее простым и эффективным типом катализа селективного монооксиэтилирования, согласно данным рис. 1, является основной катализ. В качестве катализатора используется щелочь, которая приводит к образованию свободного амина (А):



При моделировании процесса необходимо учитывать кинетику всех протекающих в системе превращений:

кислотно-основного равновесия:



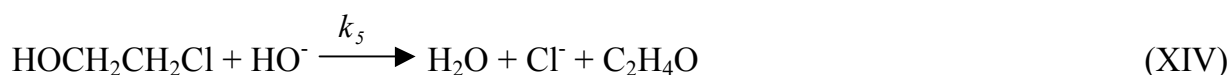
образования этиленхлоргидрина (ЭХГ):



образования XX:



дегидрохлорирования ЭХГ с образованием ОЭ:



образования XX по реакции амина с ЭХГ:



основно-каталитической гидратации ОЭ:



Учитывая равновесие (IX) и балансовое соотношение: $[\text{ЭХГ}] = [\text{А}] + [\text{HO}^-]$, были получены уравнения для расчета концентраций гидроксил-аниона и триметиламина:

$$[\text{HO}^-] = K_B[\text{ЭХГ}]/([\text{ГХ}] + K_B); \quad [\text{А}] = [\text{ЭХГ}][\text{ГХ}]/([\text{ГХ}] + K_B) \quad (7)$$

На основе кинетических уравнений реакций (X)-(XVI) и уравнений (7) была построена кинетическая модель процесса оксиэтилирования гидрохлорида триметиламина в водной среде и были определены неизвестные кинетические параметры обработкой экспериментальных данных по этой модели:

$$k_1 = \exp((11,1 \pm 1,5) - (8050 \pm 694)/T), \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \text{ с})$$

$$k_3 = \exp((17,59 \pm 0,06) - (7650 \pm 355)/T), \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}); \quad a = k_2/k_1 = k_4/k_3 = 10,4$$

$$k_6 = \exp((7,5 \pm 1,0) - (3385 \pm 34)/T), \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Полученная модель удовлетворительно описывает состав реакционной массы (рис. 8) и скорость расходования ОЭ (рис. 9) во всем исследованном интервале условий.

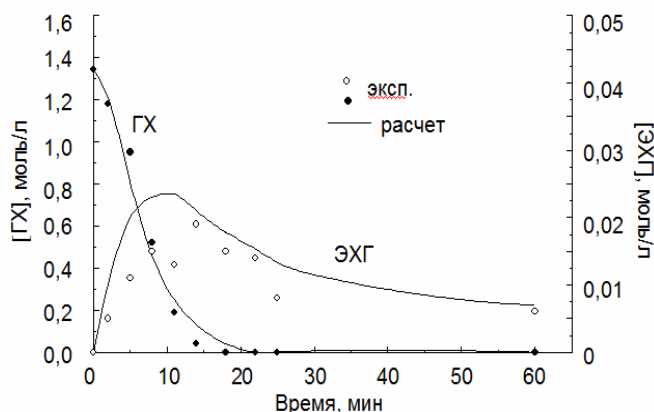


Рисунок 8. Экспериментальные и расчетные кинетические зависимости.

$[\text{ГХ}]_0 = 1,344$ моль/л ; $[\text{ОЭ}]_0 = 1,442$ моль/л; $t = 50$ °С

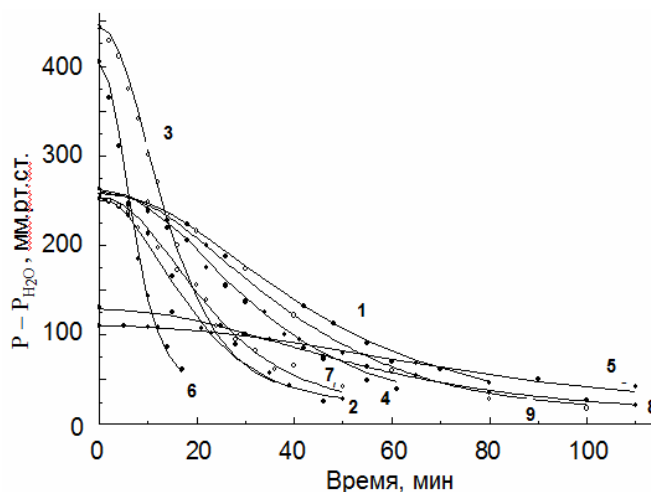


Рисунок 9. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости изменения давления паров ОЭ и триметиламина от времени. Условия экспериментов приведены в табл. 6.

Таблица 6. Начальные условия в экспериментах, представленных на рис. 9.

№ Эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t, \text{ }^\circ\text{C}$	30	30	30	30	30	40	40	40	20
$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_0, \text{ моль/л}$	1,10	0,56	0,99	0,99	0,50	0,69	0,85	0,38	0,78
$[\text{ГХ}]_0, \text{ моль/л}$	1,16	5,65	5,65	1,99	0,74	5,67	0,99	5,67	5,67

По полученной модели было проанализировано влияние параметров процесса (температуры, концентрации реагентов и катализатора) на качество получаемого продукта. Также был рассчитан состав водного раствора ХХ, получаемого в реакционном узле, представляющем собой каскад из 4 кожухотрубных реакторов с дробной подачей ОЭ и промежуточным охлаждением. Параметры реактора: диаметр трубки 0,016 м; охлаждающая жидкость – вода с начальной температурой 20 °С, подаваемая прямооток; коэффициент теплопередачи 100 Вт/(м²К), конверсия ОЭ – 99,8%. Ниже приведено сравнение показателей качества получающего раствора (после отдувки остаточной ОЭ) с показателями качества товарного продукта, устанавливаемыми нормативными документами.

	Расчет	Норма	Расчетный рН несколько превышает норму, но данный показатель не является критическим, так как легко может быть скорректирован оптимизацией условий процесса или доведен до нормы добавлением к продукту безвредного подкисляющего агента.
Содержание основного вещества, %	73,5	70-75	
рН	8,3	6,5-8,0	
Этиленгликоль, %	0,1	< 0,5	
Этиленхлоргидрин	0,02	< 0,1	
Триметиламин, %	0,09	< 0,1	
Солянокислые соли (в пересчете на гидрохлорид триметиламина), %	0,15	< 0,25	

Остальные показатели соответствуют требованиям к качеству товарного продукта.

В **пятой главе** сформулированы подходы к выбору потенциально эффективных каталитических систем для монооксиэтилирования по спиртовым группам, выбраны по этим критериям две перспективные каталитические системы и исследованы их каталитические свойства.

Значения pK_A спиртов, гликолей и их алкиловых эфиров лежат в области 14-16, что делает возможным получение продуктов их монооксиэтилирования при основном катализе с селективностью 90% и выше только при 10-20-кратном мольном избытке исходного субстрата по отношению к этиленоксиду. Селективность в данной реакции тем выше, чем меньше отношение константы скорости последовательного оксиэтилирования к константе скорости первой стадии реакции (I), называемое коэффициентом распределения: $C_i = k_i/k_0$. В реакциях спиртов при основном катализе значения коэффициентов распределения первых двух стадий составляют: $C_1 \approx 2,2$, $C_2 \approx 3,2$; а при кислотном катализе и в некаталитической реакции: $C_1 \approx C_2 \approx 1$. Для сравнения: эффективный коэффициент распределения при оксиэтилировании субстратов с высокой кислотностью (например, карбоновых кислот и фенолов) при основном катализе, при степенях конверсии исходного субстрата не достигающих области его исчерпания (до 98-99%), имеет значения $< 0,1$.

Если сравнить C_1 , достигаемые при основном и кислотном катализе, то преимущество, с точки зрения селективности, кислотного катализа нивелируется отрицательными эффектами, такими как образование диоксана, изомеризация ОЭ и конденсация продуктов изомеризации, коррозия аппаратуры. Поэтому эффективные катализаторы необходимо искать среди веществ, проявляющих основные свойства. Уменьшить значение C_1 можно двумя путями: изменением механизма катализа и ограничением доступа к каталитическим центрам для продуктов оксиэтилирования. Все это приводит к выводу, что потенциально эффективными могут быть гетерогенные каталитические системы, содержащие основные центры на поверхности и обладающие регулярной микропористой структурой для обеспечения ситового эффекта при диффузии молекул к каталитическим центрам.

Одним из таких материалов являются гидротальциты, или двойные слоистые гидроксиды. Например, Mg/Al гидротальциты имеют химический состав: $Mg_aAl(OH)_b(CO_3)_c \cdot dH_2O$, где где: $1 < a < 5$; $b > c$; $(b + 2c) = (2a + 3)$ и $0 < d < 10$. По структуре они представляют собой чередование бруситоподобных слоев, содержащих положительно заряженные центры. В межслойном пространстве располагаются анионы, компенсирующие эти положительные заряды (рис. 10).

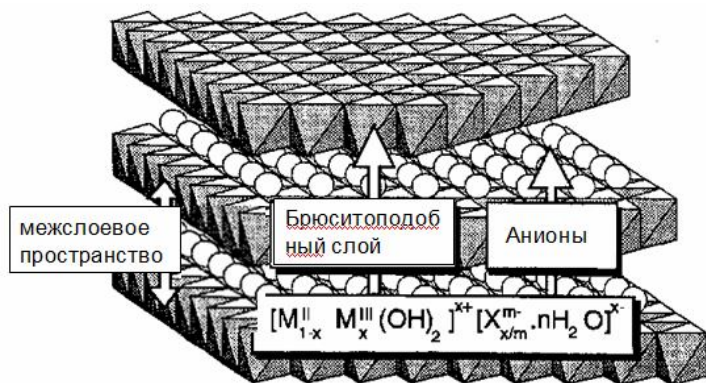


Рисунок 10. Структура гидротальцита.

Были синтезированы и исследованы в качестве катализаторов реакции оксиэтилирования н-бутанола Mg_2-Al гидротальциты, подвергшиеся различной термической обработке. Полученные значения C_1 и C_2 почти для всех образцов получились близки к катализу бутилатом натрия ($C_1 = 2,2$; $C_2 = 2,41$), что говорит о решающем вкладе основных центров в катализ (табл. 7).

Таблица 7. Общая обменная емкость по основным центрам ($E_{общ}$), распределение основных центров по силе (H_0), удельная поверхность ($S_{уд}$, БЭТ) гидротальцитов Mg_2-Al ; и коэффициенты распределения в реакции оксиэтилирования н-бутанола

Температура прокаливания, °C	125	325	400	450
$E_{общ}$, мЭКВ/г	0,94	0,87	0,72	0,57
H_0 , > 12,2	0,94	0,87	0,7	0,52
> 15,0	< 0,01	< 0,01	0,08	0,12
> 17,7	< 0,01	< 0,01	0,10	0,37
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	162	14	9	22
C_1 ; C_2	2,3; 2,4	1,7; 1,5	2,1; 2,1	2,4; 2,3

С целью корректировки каталитических свойств гидротальцитов были синтезированы образцы, модифицированные $La(III)$, так как известно, что фосфат лантана является эффективным катализатором получения полиоксиэтилированных спиртов с узким молекулярно-массовым распределением. Также варьировались анионы (HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}). Методом индикаторного титрования и термо-программируемой десорбции аммиака было установлено, что гидротальциты обладают как основными, так и кислотными центрами. По анионам получился следующий ряд активности: $CO_3^{2-} > HCO_3^- > PO_4^{3-}$. При этом некоторые из образцов, в частности $Mg(Al_3La)/PO_4^{3-}$, прокаленный при 400 °C, показывают достаточно высокую активность, проявляя при этом гораздо большую селективность, чем при щелочном катализе (в оксиэтилировании ЭГ $C_1 = 0,52$, тогда как для KOH $C_1 = 0,91$). Константа скорости оксиэтилирования ЭГ на этом катализаторе при 115 °C составила $4 \cdot 10^{-6}$ л/(г с), а для н-гексанола-1 при 130 °C – $1,7 \cdot 10^{-6}$ л/(г с). Межслоевое расстояние в исследованных гидротальцитах лежит в диапазоне 7,5-8,9 Å. Таким образом, высокая активность и селективность катализа гидротальцитами реакции оксиэтилирования низкомолекулярных спиртов и ЭГ, по всей видимости, объясняется двумя факторами: а) согласованным кислотно-основным механизмом катализа на активных центрах поверхности (рис. 11); б) силовым эффектом, проявляющимся за счет упорядоченной и однородной слоистой структуры гидротальцитов.

Вторым перспективным классом соединений являются фосфоританатные оксиды, получаемые алкокси-методом с использованием в качестве предшественников эфиров фосфористой кислоты и тетра-н-бутоксититана (ТБТ).

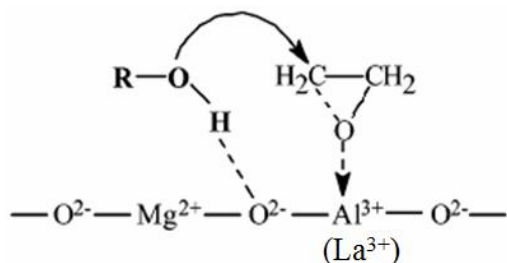


Рисунок 11. Схема согласованного кислотно-основного катализа активными центрами гидротальцита.

используемых в качестве предшественников совместно с ТБТ, на структурную организацию титанооксидов, кислотно-основные свойства поверхности, а также их каталитическую активность и селективность в оксиэтировании этиленгликоля.

Интерес к ним был вызван тем, что в работах Цодикова М.В. (ИНХС РАН) было показано, что они обладают высокоорганизованной структурой, а варьирование условий синтеза позволяет изменять их кислотно-основные свойства. В настоящей работе было исследовано влияние природы эфиромидов фосфористой кислоты, используемых

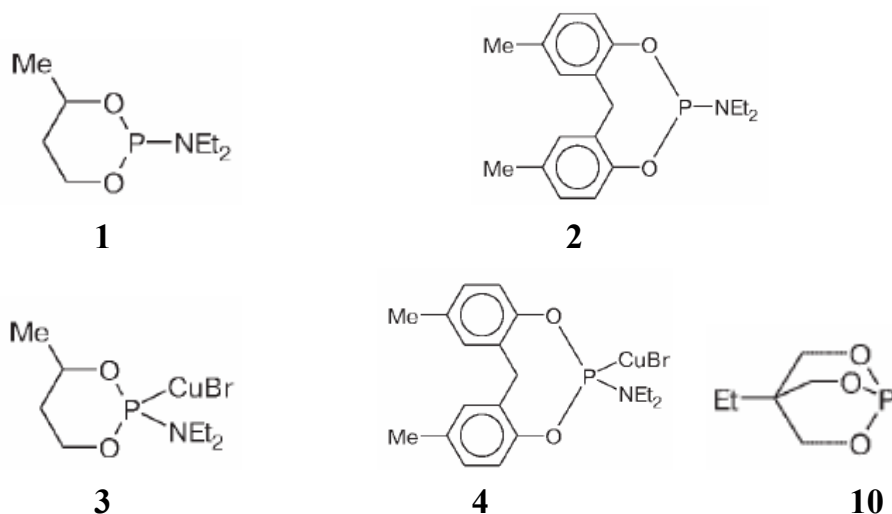


Рисунок 12. Структурные формулы фосфитных предшественников.

Таблица 8. Предшественники, эмпирическая формула оксидов и их каталитические свойства в оксиэтировании ЭГ: константа скорости каталитической реакции при 115 °С; коэф. распределения (С); селективность по ДЭГ ($S_{ДЭГ}$) при начальном мольном отношении ОЭ:ЭГ = 0,5.

№ об	Предшественник	Формула оксида	$k_{КАТ} \times 10^5$, л/(г с)	С	$S_{ДЭГ}$
1	1	$P_{0.07}Ti_{0.91}O_{2-\delta}$	21,3	0,38	88,6
2	2	$P_{0.07}Ti_{0.91}O_{2-\delta}$	25,4	0,51	85,5
3	3	$Cu_{0.07}P_{0.07}Ti_{0.88}O_{2-\delta}$	3,02	0,52	85,5
4	4	$Cu_{0.07}P_{0.07}Ti_{0.88}O_{2-\delta}$	5,05	0,37	88,9
5	ТБТ	TiO_2 (анатаз)	0,008	0,9	78,6
6	ТБТ	TiO_2 (рутил+анатаз)	-	-	-
7	CuBr	$Cu_{0.04}Ti_{0.98}O_{2-\delta}$	1,27	-	-
8	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$	$Al_{0.09}Ti_{0.93}O_{2-\delta}(SO_x)_y$	61,0	1,02	76,8 (+диоксан)
9	$AlCl_3 \cdot 6 H_2O$	$Al_{0.09}Ti_{0.93}O_{2-\delta-x}Cl_x$	< 0,005	0,84	79,6
10	10	$P_{0.07}Ti_{0.94}O_{2-\delta}$	0,15	0,78	80,6

В качестве фосфорсодержащих предшественников были использованы (рис. 12): 2-диэтиламино-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринан (**1**); диэтиламино(2,2'-диока-5,5'-диметил-

1,1'-дифенилметано)фосфокан (**2**) и комплексы CuBr с **1** и **2**, обозначенные соответственно **3** и **4**. Для сравнения были использованы неорганические предшественники: CuBr (**7**), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (**8**) и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (**9**). Состав фаз и параметры кристаллической решетки полученных титанооксидов определяли методом РФА. Кислотно-основные свойства определяли по ТПД NH_3 и CO_2 . Параметры пористой структуры рассчитывали по методу БЭТ.

Таблица 9. Основные параметры пористой структуры, кристаллической структуры (c – параметр решетки (анатаз), D - усредненный размер микрокристаллита), распределение кислотных центров по энергиям активации термодесорбции аммиака (E_d , кДж/моль). a_0 - суммарная кислотность (мкмоль/г).

№	Параметры пористой структуры (БЭТ)			Данные РФА		Кислотные свойства поверхности			
	$S_{уд}$, $M^2/Г$	$V_{адс}$, $CM^3/Г$	r , нм	c , нм	D , нм	a_0	$E_d < 90$	$90 < E_d < 130$	$E_d \geq 130$
1	91	0,11	0,8	0,945	7,7	386	67	306	13
2	160	0,12	0,9	0,941	7,6	354	69	248	37
3	85	0,15	1,9	0,944	10,5	324	71	249	4
4	93	0,26	1,8	0,945	12,9	300	78	222	0
5	3,2	0,009	3,0	0,947	39,7				
8						660	148	493	19
9	82	0,18	1,9	0,942	9,6	177	34	126	17
10	83	0,082	0,9	0,941	8,2				

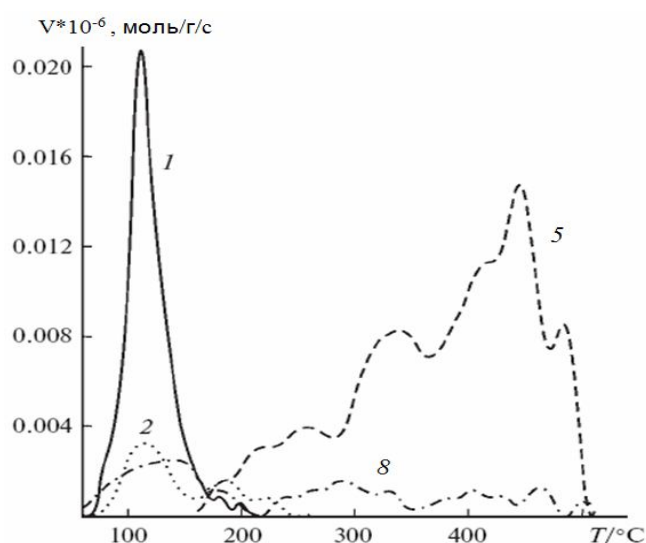


Рисунок 13. ТПД адсорбированного CO_2 . Номера образцов приведены на графиках.

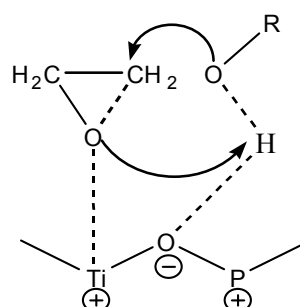


Рисунок 14. Схема согласованного кислотно-основного катализа активными центрами фосфортитанатных оксидов.

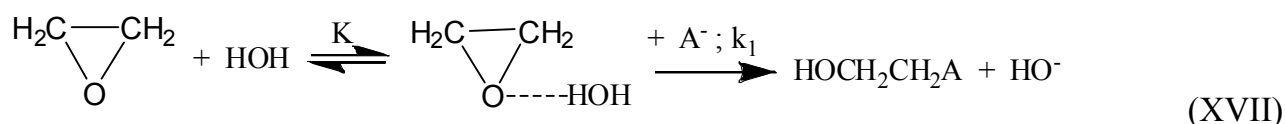
На рисунке 13 приведены данные ТПД CO_2 для некоторых образцов. Состав и свойства оксидов, их каталитическая активность и селективность в реакции оксиэтилирования ЭГ суммированы в таблицах 8 и 9.

Самый активный образец 8 обладает наивысшей кислотностью и проявляет селективность, характерную для этого типа катализа ($C = 1$), при этом он катализирует и реакцию образования диоксана. Сочетание высокой активности и селективности проявляют образцы 1 и 2, обладающие преимущественно кислотными центрами средней силы в сочетании со слабоосновными центрами с узким распределением по силе. Важной особенностью является вы-

сокоорганизованная однородная пористая структура катализаторов. Образцы 1 и 2 содержат поры размером 8 и 9 Å, а образцы 3 и 4 (с Cu-содержащими комплексами) – 19 и 18 Å.

На основании полученных результатов можно предположить, что высокая активность и селективность фосфортитанатных оксидов обеспечивается за счет согласованного катализа на соседних кислотных и основных центрах (рис. 13), а также за счет ситового эффекта, обеспечиваемого высокоорганизованной микропористой структурой катализаторов.

Шестая глава посвящена установлению связи кислотно-основных свойств солей слабых кислот с их каталитической эффективностью в реакции гидратации окиси этилена и разработке гетерогенно-каталитического способа селективного получения ЭГ. Соотношение кислотностей воды и ЭГ таково, что селективное получение ЭГ невозможно при высоких степенях конверсии воды. Коэффициенты распределения для некаталитической, кислотно- и основнокаталитической гидратации ОЭ равны, соответственно 2,2; 1,6 и 14,8. По этой причине практически единственным промышленным способом производства ЭГ является некаталитическая гидратация ОЭ. Для обеспечения приемлемой селективности используют 15-25-кратный мольный избыток воды. При этом необходимо испарять 7-9 т воды на 1 т ЭГ, что приводит к высоким энергетическим издержкам. Наиболее выгодным вариантом повышения селективности в таком случае является применение катализатора, возбуждающего альтернативный механизм реакции гидратации оксида и не ускоряющего последующие стадии присоединения ОЭ к гликолям. Такими свойствами обладают соли некоторых слабых кислот. Механизм катализа состоит в нуклеофильном присоединении аниона катализатора (A^-) к сольватированной молекуле α -оксида и последующем гидролизе промежуточного эфира с образованием этиленгликоля и регенерацией катализатора:



Наиболее изученными катализаторами такого типа являются соли угольной кислоты. Однако и другие соединения способны направлять гидратацию по такому же механизму. Поэтому актуальной задачей является разработка методики селекции эффективных каталитических систем. В зависимости от природы кислоты и степени нейтрализации, их соли создают различный pH в водных растворах. В общем случае экспериментальная константа скорости гидролиза ОЭ первого порядка складывается из 4 слагаемых:

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{nc}} + k_A [A^-] + k_a [H_3O^+] + k_b [HO^-] \quad (8)$$

где k_{nc} , k_A , k_a , k_b - константы скорости, соответственно, некаталитической реакции, и реакций, катализируемых анионом соли A^- , протоном и гидроксил-анионом. В реакционной массе HO^- -анион появляется в результате гидролиза соли:



Очевидно, что высокую селективность катализа анионами A^- следует ожидать при минимальном вкладе в общую скорость гидратации всех неселективных реакций (т.е. некаталитической, кислотно- и основнокаталитической). В соответствии с уравнением (8) их вклад выражается следующей суммой:

$$k_{ns} = k_{nc} + k_a [H_3O^+] + k_b [HO^-] \quad (9)$$

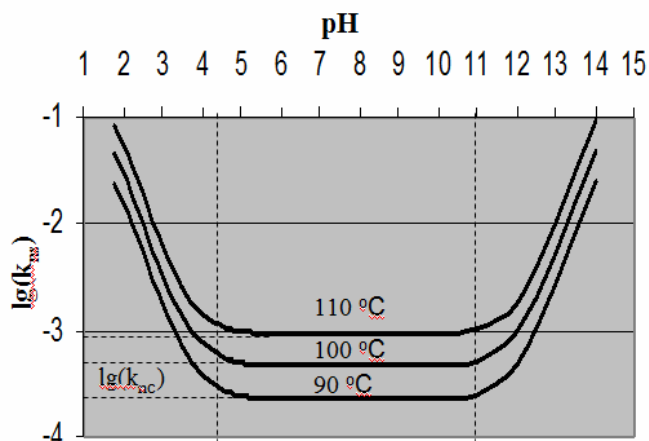


Рисунок 15. Зависимость логарифма константы скорости неселективной гидратации при 90, 100 и 110 °C от pH реакционной массы, рассчитанной по уравнению (9).

На рис. 15 представлены графики зависимости $\lg(k_{ns})$ от pH среды при разных температурах. Горизонтальные участки соответствуют $\lg(k_{nc})$, т.е. в этом диапазоне pH:

$$(k_a[H_3O^+] + k_b[HO^-]) \approx 0$$

Становится очевидным, что наибольший вклад селективного катализа анионами A^- будет наблюдаться в области pH от 4,5 до 11. В этом диапазоне pH активность катализатора и его селективность будут определяться соотношением констант скоростей k_A/k_{nc} . Это соотношение может быть получено, как в результате кинетического эксперимента, так и рассчитано по составу продуктов в балансовых экспериментах. Состав продуктов реакции позволяет рассчитать наблюдаемый коэффициент распределения ($b_{эф}$) реакции гидратации:

$$b_{эф} = \frac{2,1k_{nc} + 1,6k_a[H_3O^+] + 14,8k_b[HO^-]}{k_{nc} + k_A[A^-] + k_a[H_3O^+] + k_b[HO^-]} \quad (10)$$

В диапазоне pH от 4,5 до 11 это выражение упрощается, и после преобразования получаем:

$$k_A/k_{nc} = (2,1 - b_{эф})/(b_{эф} [A^-]) \quad (11)$$

В результате серии кинетических экспериментов с различными каталитическими системами и серии балансовых экспериментов с теми же катализаторами были рассчитаны значения k_A/k_{nc} обоими способами. Результаты, демонстрирующие хорошую сходимость, приведены в табл. 10. Таким образом, критериями эффективности катализатора селективной гидратации ОЭ являются, во-первых, значение pH его водного раствора и, во-вторых, величина k_A/k_{nc} , определяемая либо в кинетических экспериментах, либо по селективности в балансовых экспериментах.

Результаты (табл. 10) показали высокую каталитическую эффективность солей лимонной кислоты, поэтому далее были более подробно исследованы их каталитические свойства. В водном растворе соли лимонной кислоты находятся в равновесии между четырьмя состояниями: свободной кислоты (АН), моно-, ди- и тризамещенной соли (соответственно A_1 , A_2 и A_3). Вначале, с использованием известных значений констант равновесия между указанными состояниями, были рассчитаны pH растворов цитратов натрия в широком диапазоне концентраций и степени замещения. Хорошее совпадение полученных зна-

чений рН с экспериментально найденными подтвердило правильность математической модели равновесия.

Таблица 10. Результаты балансовых экспериментов. Сравнение значений k_A/k_{nc} , вычисленных по результатам кинетических и балансовых экспериментов. ($t = 90$ °С). АН – лимонная кислота; S селективность образования ЭГ.

Каталитическая система	[A ⁻], моль/л	[ОЭ], %масс	рН	S, %	b _{эф}	k _A /k _{nc} , л/моль	
						Баланс. эксп.	Кинетич. эксп.
Без катализатора	-	19,6	6,5	82,5	2,1	1	1
НОСН ₂ COONa	0,50	16,3	4,4	95,9	0,45	7,3	7,3
АН:NaOH=1:1 мольн.	0,008	17,0	3,6	88,0	2,0	6,3	6,9
АН:NaOH=1:2 мольн.	0,30	20,5	5,7	93,9	0,75	6,0	7,2
ЭДТА:Cr(OAc) ₃ =1:1 мольн.	0,07	23,7	4,6	88,0	1,2	16,0	17,2
ЭДТА:NaOH:Cr(OAc) ₃ =1:2:1 мольн.	0,075	18,7	4,6	90,9	1,0	14,7	14,8
ЭДТА	0,16	21,1	4,6	91,5	0,85	9,2	8,2
NaHCO ₃	0,16	19,1	8,2	87,9	1,2	4,7	4,7
Na ₂ CO ₃	0,2	20	11,9	73,9	3,5	-	44,5

Это позволило вычислять концентрации анионов A₁, A₂ и A₃ в реакционной массе и их каталитический вклад в общую скорость реакции (по аналогии с уравнением (8):

$$Y = k_{\text{exp}} - (k_{nc} + k_a [H_3O^+] + k_b [HO^-]) = k_1[A_1] + k_2[A_2] + k_3[A_3] \quad (12)$$

Обработкой экспериментальных данных были вычислены константы скорости для каждого из анионов при 90 °С:

$$k_1 = (1,61 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}, \quad k_2 = (1,01 \pm 0,19) \cdot 10^{-3}, \quad k_3 = (7,88 \pm 0,25) \cdot 10^{-3}, \quad \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

В табл. 11 приведено сравнение экспериментально определяемого состава продуктов реакции с рассчитанным по кинетической модели с использованием найденных констант скоростей для одной из серии экспериментов с различным составом каталитической системы. Во всех случаях наблюдается хорошее описание экспериментальных данных. Рассчитанные по полученным данным значения b_{эф} для каталитических систем с соотношениями C_{NaOH}: [АН] равными 0,5:2,5; 1:1; 2:1 и 2,8:1 составили, соответственно: 1,64; 2,06; 2,58 и 7,77. Видно, что в первом случае b_{эф} близок к кислотнокаталитическому, а в последнем, напротив, велика доля основного катализа.

Таблица 11. Экспериментальный и расчетный состав продуктов в серии экспериментов с каталитической системой C_{NaOH}: [АН] = 1:1, при различных начальных мольных соотношениях оксида этилена к воде (β). Температура 90 °С.

β	[ЭГ], % масс		[ДЭГ], % масс		[ТЭГ], % масс		[Na ⁺], г-экв/л	S _{ЭГ} ^{ОЭ} , %
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.		
0,046	11,2	11,2	0,66	0,72	0,03	0,06	0,148	93,3
0,11	25,0	23,4	2,58	3,91	0,36	0,37	0,148	87,8
0,20	37,6	32,2	6,49	9,79	1,67	0,73	0,145	79,6
Наблюдаемый коэфф. распределения b _{эф} = 2,06								

Относительная каталитическая активность анионов некоторых слабых кислот (в т.ч. анионов лимонной кислоты A₁, A₂ и A₃) приведены в табл. 12.

Для разработки промышленного процесса селективного получения ЭГ наиболее предпочтительным является гетерогенный катализ. Анионы слабых кислот могут быть легко иммобилизованы на полимерных анионитах, поэтому такие системы являются наиболее перспективными. Полученные выше результаты показывают, что система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ является одной из самых активных и селективных в реакции гидратации ОЭ, а главное самой дешевой, что очень важно для промышленных процессов. Поэтому для разработки гетерогенно-каталитического процесса была выбрана именно она.

Таблица 12. Относительные каталитические активности анионов и протона при 90 °С (в порядке возрастания) и pK_A (25 °С) сопряженных с ними кислот в водных растворах.

Ион	$k_i/k_{\text{HCO}_3^-}$	pK_A
HCOO^-	0,61	3,77
CH_3COO^-	0,75	4,76
A_2	0,93	4,76
HCO_3^-	1,0	6,35
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1,06	4,29
A_1	1,48	3,13
$\text{HOCH}_2\text{COO}^-$	1,53	3,83
A_3	7,23	6,4
CO_3^{2-}	9,05	10,32
OH^-	20,7	15,7
H^+	1400	-

Была построена математическая модель гидратации окиси этилена в присутствии анионита в $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -форме. При построении модели трубчатого реактора со стационарным слоем катализатора анионит рассматривался как неподвижная фаза с однородной структурой. Скорость изменения концентрации каждого компонента складывается из скорости реакции в жидкой фазе (ж) и скорости в фазе ионита (и):

$$dC^i/dt = (\alpha \cdot r_{\text{и}}^i + (1 - \alpha) r_{\text{ж}}^i), \quad (13)$$

где: α - это доля фазы ионита в объеме реактора: $\alpha = 0,7 \cdot V/V_p$, (V – объем влажного ионита, V_p – объем реактора, 0,7 – доля ионита в насыпном слое). В жидкой фазе протекают только некаталитические реакции, а в фазе катализатора помимо них идут еще и каталитические реакции. Селективный катализ осуществляется $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -ионами, а неселективный – гидроксил-ионом, образующимся в результате гидролиза солей угольной кислоты (уравн. (XX)). Было получено уравнение, связывающее концентрацию OH^- в фазе ионита с концентрациями карбоната и бикарбоната и константой гидролиза карбоната ($K_{\Gamma}^{\text{CO}_3}$):

$$[\text{OH}^-]_{\text{и}} = \frac{-C_{\text{и}}^{\text{HCO}_3} - K_{\Gamma}^{\text{CO}_3} + \sqrt{(C_{\text{и}}^{\text{HCO}_3} + K_{\Gamma}^{\text{CO}_3})^2 + 4C_{\text{и}}^{\text{CO}_3} K_{\Gamma}^{\text{CO}_3}}}{2} \quad (14)$$

Перераспределение веществ между двумя фазами учитывалось следующими параметрами модели:

$\delta_1 = [\text{OЭ}]_{\text{и}}([\text{H}_2\text{O}] + p\Sigma[\text{Gly}_i])_{\text{и}} / [\text{OЭ}]_{\text{ж}}([\text{H}_2\text{O}] + p\Sigma[\text{Gly}_i])_{\text{ж}}$; $\delta_2 = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{и}} / [\text{H}_2\text{O}]_{\text{ж}}$; $\delta_3 = [\text{Gly}_i]_{\text{и}} / [\text{Gly}_i]_{\text{ж}}$
 где $[\text{Gly}_i]$ – концентрация i -го гликоля.

Для определения параметров модели были проведены эксперименты в изотермическом лабораторном трубчатом реакторе (диаметр 4 мм) со стационарным слоем катализатора на основе анионитов, свойства которых приведенных в табл. 13. Условия экспериментов приведены в табл. 14.

Текущую каталитическую активность характеризовали эффективной константой скорости гидратации первого порядка:

$$k_{эф} = \ln([\text{OЭ}]_0/[\text{OЭ}])/\tau_k = \ln([\text{OЭ}]_0/[\text{OЭ}]) \cdot W/V_0 \quad (15)$$

где: V_0 – начальный объем катализатора, мл; W – объемный поток реакционной массы, мл/мин; $\tau_k = V_0/W$ – условное время контакта, мин.

Таблица 13. Характеристики анионитов.

	DOWEX SBR	DOWEX MSA-1	DOWEX MARATHON A	Пьюролайт А-400С
Условное обозначение	SBR	MSA	A	A-400С
Структура матрицы	Гель	Макро-пористый	Гель	Гель
Размер частиц, мм	0,3÷1,2	0,3÷1,2	0,575±0,05	0,4÷1,2
Влагосодержание (в СГ-форме), %	43÷48	56÷64	50÷60	48-52
Обменная емкость влажного анионита (по $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -группам), г-экв/л насыпного слоя.	1,35	0,96	1,20	1,35
Насыпная плотность влажного анионита (в HCO_3^- -форме), кг/л	0,67	0,65	0,65	0,67

Таблица 14. Условия опытов. (t – время работы; V – объем катализатора в начале (верх) и в конце (низ) опыта; m – масса влажного катализатора в начале (верх) и в конце (низ); V_p – объем реактора).

№	Ионит	°С	C_0 , % масс.		t , час	V , мл	m , г	V_p , мл	Время: состав добавки, ее содержание в шихте в % масс.
			ОЭ	ЭГ					
1	SBR	95	12	0	0	1,5	1	2,6	Без добавок
					939	2,3	1,6		
2	A	95	12	0	0	1,6	1,04	2,3	Постоянно: 0,002%, [Na_2CO_3]/[NaHCO_3] = 3/1
					925	2,5	1,68		
3	MSA	95	12	0	0	1,7	1,1	2,3	Без добавок
					713	2,35	1,49		
4	MSA	95	12	0	0	2	1,29	2,6	0-343ч: [Na_2CO_3]/[NaHCO_3] = 3/1, 0,002%; 343-482ч: 5/1, 0,002%; 482-533ч: 5/1, 0,012%
					533	2,8	1,77		
5	SBR	105	12	0	0	1,7	1,14	6,3	Постоянно: NaHCO_3 , 0,0012%
					416	2,6			
					696	3,2			
					978	3,8	2,83		
6	MSA	105	12	0	0	1,7	1,1	2,3	Без добавок
					667	3,9	2,46		
7	MSA	105	12	0	0	1,7	1,1	2,3	0 - 925ч: CO_2 , 0,0015%; 925 - 1444ч: NaHCO_3 , 0,0001%
					383	2,4			
					1444	4,4	2,94		
8	SBR	105	20	0	0	1,7	1,14	6,3	Постоянно: NaHCO_3 , 0,0001%
					400	3,6			
					708	5,65	4,32		
9	SBR	105	20	0	0	1,7	1,14	6,3	Постоянно: NaHCO_3 , 0,0008%
					399	4,05			
					705	6,6	4,96		

10	SBR	105	20	0	0	1,7	1,14	6,3	Постоянно: Ba(HCO ₃) ₂ , 0,0024%
					400	3,5			
					741	5,6	4,07		
11	SBR	105	20	20	0	1,7	1,14	6,3	Постоянно: NaHCO ₃ , 0,0001%
					411	6,9	5,14		
12	SBR	115	20	0	0	1	0,67	2,3	Без добавок
					154	1,92	1,6		
13	A	95	12	0	0	2	1,29	2,3	Без добавок
					98	2,2	1,4		
14	MSA	95	12	0	0	1,6	1,03	2,3	Без добавок
					79	1,8	1,19		
15	SBR	105	20	0	0	1,7	1,14	6,3	Постоянно: NaHCO ₃ , 0,0001%
					74	1,9	1,26		
16	MSA	105	20	0	0	1,7	1,1	6,3	Постоянно: NaHCO ₃ , 0,0001%
					46	2	1,36		
17	SBR	105	20	80	0	1,7	1,14	6,3	0 – 402 ч: CO ₂ , 0,0014%; 402 – 701 ч: без добавок
					402	2,85			
					701	5,25	3,77		
18	SBR	105	20	80	0	1,7	1,14	6,3	0 – 400 ч: CO ₂ , 0,014%; 400 – 706 ч: без добавок
					400	2,35			
					706	3,7	2,68		
19	SBR	105	20	80	0	1,7	1,14	6,3	0 – 400 ч: CO ₂ , 0,14%; 400 – 704 ч: без добавок
					400	1,9			
					704	3,4	2,54		
20	MSA	105	12	88	0	1,7	1,1	2,3	0 – 221 ч: CO ₂ , 0,15%; 221 – 786 ч: без добавок
					786	2,9	1,89		

Типичный характер изменения активности в ходе экспериментов показан на рис. 16.

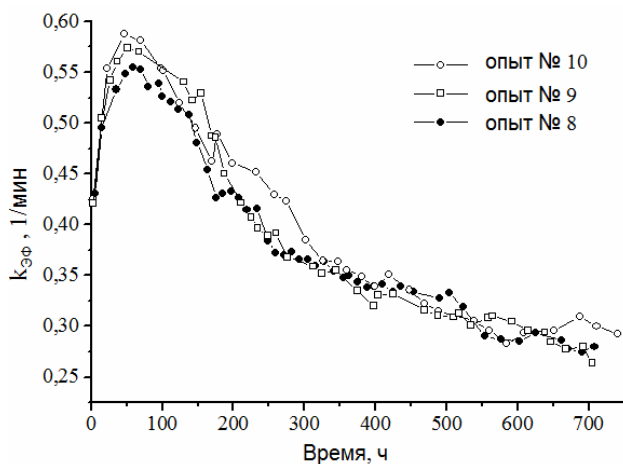


Рисунок 16. Зависимость $k_{эф}$ от времени работы катализатора.

По результатам опытов 13-16 было установлено, что быстрый рост активности катализатора в первые часы работы связан с увеличением доли карбонат-аниона (M^{CO_3}) в общей обменной емкости анионита (ОЕ), рассчитываемой как $[CO_3^{2-}]_{и} = ОЕ \cdot M^{CO_3}$. И несмотря на то, что в этот же период происходит некоторое уменьшение ОЕ, общая производительность катализатора растет, так как CO_3^{2-} почти на порядок активнее HCO_3^- (табл. 12).

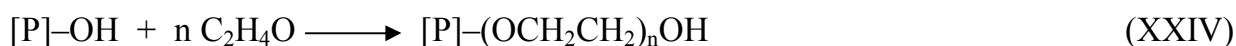
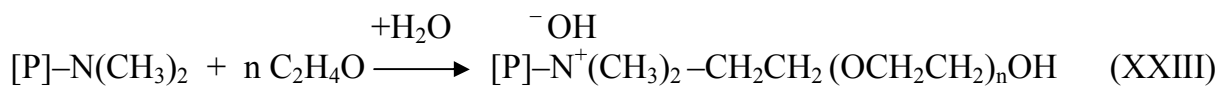
Дальнейшее (после максимума) падение активности связано с падением (вследствие деструкции активных центров) ОЕ и одновременным уменьшением M^{CO_3} . Также было отмечено увеличение катализатора в объеме в процессе эксплуатации. Характеристики катализатора и показатели процесса в начале и конце каждого опыта приведены в табл. 15. Обработкой экспериментальных данных по модели реактора были вычислены значения параметров δ_1 , δ_2 , δ_3 , при которых достигается максимальное совпадение экспериментальных и рассчитанных концентраций компонентов реакционной массы на выходе из реактора во

всех опытах. Оказалось, что значения δ_1 зависят от условий проведения процесса и от состояния катализатора в реакторе, тогда как δ_2 и δ_3 во всех расчетах имели постоянные значения равные 0,5 (табл. 15).

Таким образом, предложенная модель в достаточно широком диапазоне изменений начальных условий процесса адекватно описывает состав продуктов реакции. Для того чтобы модель обладала прогнозирующей способностью, необходимо ее дополнить математическим описанием дезактивационных процессов: деструкции активных центров и разбухания катализатора. Деструкция протекает вследствие разрушения четвертичных аммониевых центров катализатора в ОН⁻-форме по механизму реакции Гофмана:



Разбухание катализатора происходит за счет полиоксиэтилирования функциональных групп анионита, образующихся при деструкции ((XXI), (XXII)):



На основании представления о механизме деструкции и разбухания (реакции (XXI)-(XXIV)) и данных о влиянии условий гидратации (температура, концентрации ОЭ и гликолей, pH) на скорость этих процессов было получено их математическое описание. Скорость уменьшения концентрации активных центров катализатора ($C_A = (2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]) = OE \cdot (M^{CO_3} + 1)$) описывается уравнением:

$$-dC_A/dt = C_A(k_{dez}[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-] + \Delta V/(V \cdot \Delta t)) \quad (16)$$

$$\text{где:} \quad k_{dez} = \exp\left(A_{dez} - \frac{E_{dez}}{T}\right) \cdot \left(c + \frac{[OЭ]_0 + a[MЭГ]_0}{[H_2O]_0 + [MЭГ]_0}\right) \quad (17)$$

$$a = 1,50 \pm 0,24; \quad c = 0,0727 \pm 0,0174; \quad A_{dez} = 21,10 \pm 0,98; \quad E_{dez} = 9677 \pm 384, \text{ К}$$

Относительный прирост объема катализатора рассчитывается по уравнению:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \exp\left(9,48 \pm 4,37 - \frac{3852 \pm 1624}{T}\right) \cdot \frac{[OЭ]_0 N_0}{m_0} \cdot (1 - \exp(k_{dez} \cdot R)) \quad (18)$$

$$\text{где:} \quad R = t + \frac{\Delta t}{\Delta M^{CO_3}} \cdot \ln\left(\frac{1 - M_0^{CO_3}}{1 - M_0^{CO_3} + t \cdot \Delta M^{CO_3} / \Delta t}\right) \quad (19)$$

$\Delta V = V_k - V_0$ – общий прирост объема за все время эксплуатации (Δt); V – текущий объем; N_0 – начальное количество активных центров в реакторе, г-экв; m_0 – начальная масса загруженного катализатора, кг.

На рис.17 представлены кривые изменения C_A во времени, рассчитанные по модели реактора и по уравнениям дезактивации. Экспериментальные и расчетные значения $\Delta V/V_0$ приведены в табл. 15.

Таблица 15. Вычисленные значения δ_1 . Экспериментальные и рассчитанные концентрации веществ на выходе из реактора для первой и последней точек экспериментов (принятые сокращения: ДЭГ – диэтиленгликоль, ТЭГ – триэтиленгликоль). Обменная емкость (ОЕ) свежего и отработавшего катализатора и мольная доля CO_3^{2-} от обменной емкости (M^{CO_3}). Конверсия ОЭ (X) и селективность образования ЭГ по ОЭ (S). t – время работы катализатора; τ - условное время контакта. $\Delta V/V_0$ – относительная разбухаемость катализатора, экспериментальная и рассчитанная по уравнению (18).

№	t, час	δ_1	α	ОЕ, моль/ л	$M^{\text{CO}_3\%}$ (мол.)	$[\text{OH}]_{\text{in}} \cdot 10^3$, моль/л	Концентрация, % масс.								X, %	S, %	τ , сек	$\Delta V/V_0$					
							ОЭ		ЭГ		ДЭГ		ТЭГ					Эксп	Расч.	Эксп	Расч.	Эксп	Расч.
							Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп	Расч.									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20				
1	2	0,79	0,4	1,51	33,6	4,4	0,94	0,94	15,0	15,6	0,19	0,17	0	0	92,3	98,5	907	0,53	0,74				
	939	1	0,62	0,6	33,9	4,3	1,79	1,79		14,0		0,26		0	85,1		862						
2	3	0,93	0,49	1,23	49,5	8,3	0,44	0,44	15,5	16,1	0,22	0,21	0	0	96,3	98,4	701	0,56	0,76				
	925	1,28	0,76	0,44	40,3	5,6	1,51	1,51		14,4		0,35		0,01	87,5		697						
3	2	0,99	0,52	1,32	12,5	1,2	1,55	1,55	13,9	14,6	0,17	0,14	0	0	87,1	98,6	972	0,38	0,52				
	713	0,99	0,72	0,53	29,2	3,5	1,68	1,68	13,5	14,2	0,27	0,27	0	0	86	97,7	967						
4	2	0,76	0,54	0,92	60,4	12,6	0,72	0,72	14,7	15,5	0,19	0,31	0	0	94	98,5	780	0,4	0,68				
	533	0,79	0,75	0,39	61,1	12,1	1,97	1,96	14,3	13,5	0,54	0,5	0	0,01	83,6	95,8	780						
5	4	0,88	0,19	1,77	13,4	2,0	0,68	0,68	15,1	15,5	0,21	0,31	0	0	94,3	98,4	1313	1,24	1,47				
	978	1,09	0,42	0,31	24,4	3,9	1,7	1,7	14,0	13,8	0,36	0,55	0	0,01	85,9	97,1	1190						
6	5	0,64	0,52	1,32	12,5	1,8	1,68	1,68	15,1	14,3	0,15	0,18	0	0	86	98,9	701	1,29	1,08				
	667	0,88	0,95	0,23	27,6	4,5	2,78	2,78	12,5	12,8	0,24	0,53	0	0,01	77,5	97,8	697						
7	2	0,65	0,52	1,32	12,5	1,8	1,85	1,85	13,6	14,1	0,17	0,17	0	0	84,6	98,6	657	1,59	1,58				
	1444	1,21	0,49	0,1	21,2	2,9	2,13	2,13	13,7	12,8	0,9	0,88	0	0,04	82,3	92,9	1928						
8	6	0,83	0,19	1,77	13,4	2,0	1,74	1,74		24,7		0,8		0,02	91,3		1260	2,32	2,33				
	708	0,97	0,63	0,18	27,1	4,2	3,98	3,98	21,5	20,5	0,94	1,62	0	0,08	80,1	95,2	1281						
9	3	0,81	0,19	1,77	13,4	2,0	1,84	1,84	24,6	24,6	0,64	0,81	0	0,02	90,8	97,1	1260	2,88	2,35				
	705	0,92	0,73	0,15	27,7	4,3	4,37	4,37	20,9	19,9	0,93	1,71	0	0,09	78,2	95	1282						
10	2	0,81	0,19	1,77	13,4	2,0	1,74	1,74	23,2	24,7	0,67	0,81	0	0,02	91,3	96,2	1276	2,29	2,43				
	741	0,94	0,62	0,19	27,5	4,4	3,73	3,73	20,7	20,9	1,82	1,61	0,04	0,07	81,4	90,5	1280						
11	3	0,89	0,19	1,77	13,4	2,0	1,91	1,91	43,2	43,5	2,85	1,86	0,03	0,04	90,4	92,9	1237	3,06	2,93				
	411	0,95	0,77	0,12	39,7	6,7	3,88	3,88	37,3	37,2	4,39	4,36	0,18	0,26	80,6	76,4	1309						
12	2	0,65	0,3	1,77	13,4	2,8	0,84	0,84		26,1		0,73		0,01	95,8		688	1,6	1,91				
	154	0,53	0,79	0,28	38,8	9,9	3,5	3,5	21,2	21,2	1,66	1,66	0,02	0,08	82,5	91,5	572						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
13	2 98	0,94 0,95	0,61 0,67	1,27 1,03	45,7 47,5	7,2 7,7	0,15 0,42	0,15 0,42	16,4	16,4 16,0	0,25	0,2 0,23	0 0	0 0	98,8 96,5	98,3	817 673		
14	2 79	1 0,98	0,49 0,55	1,32 0,66	12,5 61,9	1,2 13,1	1,55 0,3	1,55 0,3	14,7 16,3	14,5 15,9	0,24 0,32	0,15 0,44	0 0	0 0,01	87,1 97,5	98,1 97,8	1015 1038		
15	2 74	0,79 0,76	0,19 0,21	1,77 1,09	13,4 42,3	2,0 9,1	1,91 0,7	1,91 0,7	25,0 25,9	24,6 25,9	0,92 1,05	0,82 1,01	0 0	0,02 0,02	90,5 96,5	95,9 95,5	1265 1318		
16	1 46	0,8 0,86	0,19 0,22	1,16 0,65	27,8 58,5	4,9 16,4	1,29 0,85	1,29 0,85	25,7 25,9	25,1 25,4	1,2 1,4	1 1,55	0,01 0,01	0,02 0,06	93,5 95,8	94,8 94	1418 1313		

Примечание: конечное значение α для эксперимента № 6 принято равным 0,95.

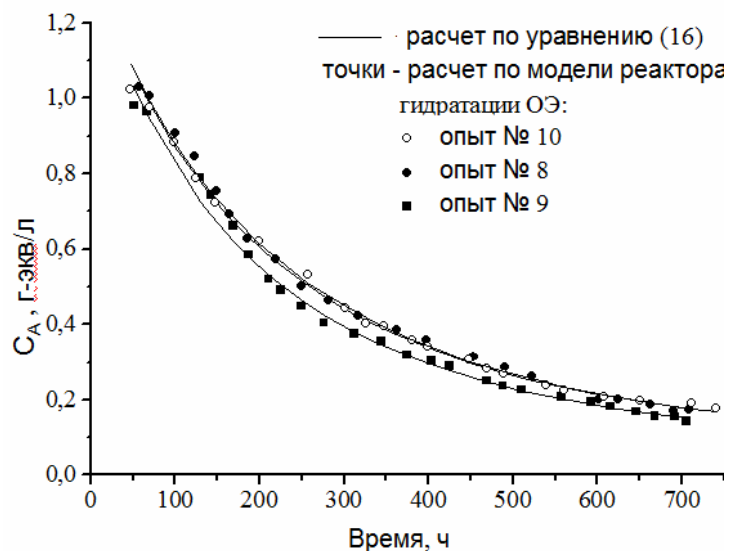


Рисунок 17. Зависимость C_A от времени работы катализатора.

Скорость дезактивационных процессов растет с увеличением основности среды в фазе анионита, что отражается в уравнениях (16)-(19) членами $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ и M^{CO_3} . Снизить основность можно, подавая в реактор гидратации CO_2 . На рис. 18 приведены графики изменения активности катализатора в опытах с разной концентрацией CO_2 в шихте (№17 – 0,0014%, №18 – 0,014%, №19 – 0,14%). После 400 ч работы подачу CO_2 прекращали. Видно, что чем выше концентрация CO_2 , тем ниже производительность катализатора, но тем ниже и скорость дезактивации. В опыте 19 дезактивация в первые 400 ч не происходит вообще и после прекращения подачи CO_2 активность катализатора вырастает до значения, соответствующего свежему катализатору.

Эффективность применения гетерогенного катализатора заключается в том, что он позволяет снизить соотношение вода/ОЭ при сохранении высокого выхода по ЭГ, тем самым существенно сократив энергетические затраты на выпарку воды (рис. 19).

С использованием разработанной модели был смоделирован реакционный узел с производительностью по ЭГ, равной производительности существующего производства на ОАО «Петрокам» (г. Нижнекамск) 11,5 т/ч. На производстве начальная концентрация ОЭ составляет 10% масс, концентрация гликолей на выходе из реактора – 13,9%, после чего используется 4- корпусная выпарная установка для получения 38,9%-го раствора гликолей. Селективность по ЭГ – 88,8%.

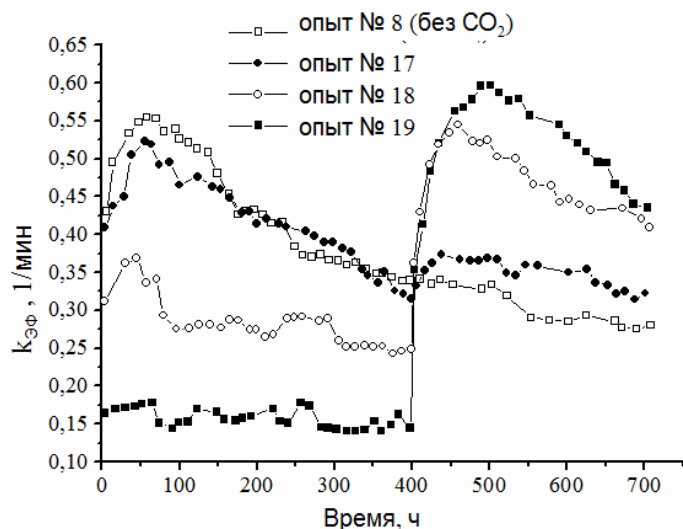


Рисунок 18. Зависимость $k_{эф}$ от времени работы катализатора.

При этом селективность по ЭГ возрастает до 96-98%. Оценочный экономический эффект, учитывающий затраты на катализатор и экономию пара, составляет 622 руб/(т ЭГ), что дает экономию около 56 млн. руб в год. Были проведены опытно-промышленные испытания на ОАО «Нижнекамскнефтехим». В качестве катализатора использовали анионит «Пьюролайт А-400С» по своим свойствам являющийся близким аналогом DOWEX SBR (табл. 13). Объем начальной загрузки катализатора в реактор был 2500 см³. Для снижения скорости дезактивации катализатора в ходе испытаний поддерживали следующие условия: максимальное содержание ОЭ в реакционной шихте было в пределах 6,0-8,0 % масс.; температура в зоне реакции 85-95 °С; в реакционную массу постоянно вводился гидрокарбонат натрия в концентрации 0,0005-0,002 % масс, поддерживая рН среды в пределах 6,9-7,6. Испытания проводили в пять этапов. На-

Смоделированный реакционный узел представляет собой каскад из пяти адиабатических проточных реакторов со стационарным слоем анионита DOWEX SBR в $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -форме с дробной подачей ОЭ и промежуточным охлаждением. Время эксплуатации катализатора – 4000 ч. Применение такого реакторного узла позволяет снизить мольный избыток воды по отношению к ОЭ с 22 до 6,4. На выходе из реактора получается 39%-ый раствор гликолей, т.е. выпарная установка исключается.

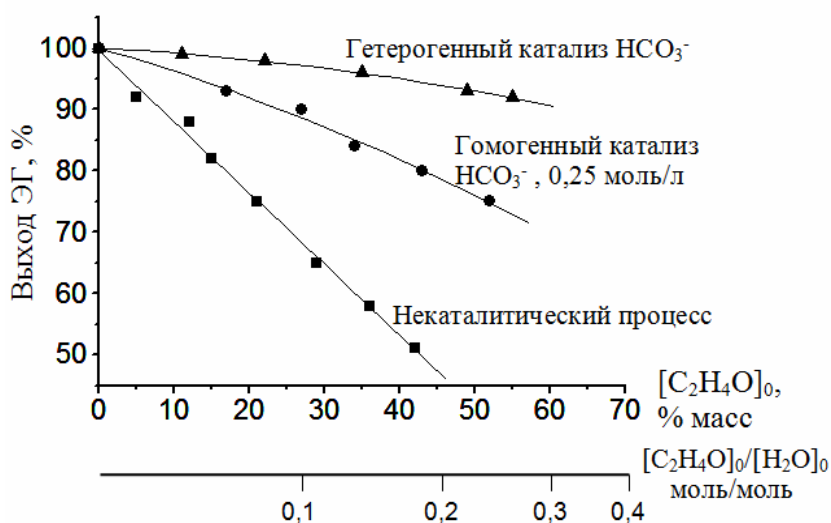


Рисунок 19. Зависимость выхода этиленгликоля от мольного соотношения оксида этилена к воде при разном способе проведения процесса гидратации.

чиная со второго этапа, для приготовления шихты использовали раствор гликолей, полученный на предыдущем этапе. В конце испытаний был наработан продукт с концентрацией гликолей около 60% масс, при селективности по ЭГ 92-93%. Общее время пробега катализатора составило 3000 ч. За это время разбухание катализатора составило 16 %, а концентрация активных центров снизилась с 1,35 г-экв/л до 0,43 г-экв/л. При математическом моделировании процесса при тех же условиях было получено относительное увеличение объема катализатора 28 %, и конечное значение концентрации активных центров 0,31 г-экв/л. Более высокая, по сравнению с расчетом, стабильность катализатора достигается, по-видимому, за счет постоянного введения в реакционную шихту гидрокарбоната натрия, позволяющего максимально предотвращать формирование в слое катализатора активных центров в OH^- форме.

На основании полученных результатов можно утверждать, что гетерогенно-каталитическая гидратация ОЭ является перспективным направлением совершенствования существующих процессов получения ЭГ. Указанные катализаторы при относительно умеренной температуре 80-100 °С обладают высокой активностью и позволяют получать концентрированные растворы этиленгликолей, обеспечивая высокую селективность образования ЭГ в пределах 92-98 % в зависимости от концентрации этиленгликолей в конечной реакционной массе. Полученные результаты могут быть использованы для создания энергосберегающей технологии получения ЭГ.

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. В результате обобщения теоретических и экспериментальных данных предложен общий механизм присоединения ОЭ к протонодонорным субстратам, справедливый как для гомогенного, так и для гетерогенного основного катализа; на базе этого механизма предложено обобщенное кинетическое описание и выявлена связь селективности образования продукта моноприсоединения этиленоксида с кислотностью исходного субстрата; сформулированы теоретические основы для выбора эффективных каталитических систем для различных субстратов, в зависимости от их кислотности.
2. Теоретически обосновано, что для исходных субстратов, имеющих pK_A ниже 12-13 (карбоновые кислоты, фенолы, соли триалкиламмония), эффективным типом катализа селективного монооксиэтилирования является обычный основной катализ, в то время как для субстратов, имеющих pK_A выше 13-14 (гликоли, вода, спирты), требуются более сложные каталитические системы: либо возбуждающие альтернативный механизм реакции, либо дифференцирующие реакционную способность субстратов в результате проявления различных специфических эффектов.
3. Разработана полная кинетическая модель процесса оксиэтилирования уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия, учитывающая все побочные реакции, а также взаимные превращения ацетатной и алколятной форм катализатора, позволяющая оптимизировать процесс селективного получения моноацетата этиленгликоля при мольном соотношении реагентов близком к стехиометрическому и конверсии уксусной кислоты близкой к 100 %.

4. Показано, что анионнообменная смола с пиридиновыми активными центрами АН-251 является эффективным катализатором оксиэтилирования уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Разработана математическая модель процесса получения моно- и диацетатов этиленгликоля в проточном трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора на основе смолы АН-251.
5. Разработана полная кинетическая модель процесса оксиэтилирования фенола в присутствии фенолята натрия, учитывающая все побочные реакции, а также превращение фенолятной формы катализатора в алкоголятную (сопряженную с продуктами реакции). Установлено, что на концентрацию непрореагировавших фенолятных групп главным образом влияют концентрация катализатора и температура процесса. Получено корреляционное уравнение, связывающее остаточную концентрацию фенолятных групп с указанными параметрами.
6. На основе теоретических представлений о механизмах всех протекающих в системе реакций разработана математическая модель процесса получения холинхлорида по реакции оксиэтилирования гидрохлорида триметиламмония в водной среде, и определены кинетические параметры данной модели.
7. Моделированием процесса установлено влияние различных условий синтеза холинхлорида (температуры, концентрации катализатора и оксида этилена) на состав продуктов. Для диапазона условий, близких к оптимальным, смоделирован режим работы реакторного узла, позволяющий получать водный раствор холинхлорида удовлетворяющий по качеству требованиям ГОСТ.
8. На основании теоретических представлений о строении активных центров и поровой структуры предложены два класса гетерогенно-каталитических систем для реакции оксиэтилирования по спиртовым группам: гидротальциты и фосфортитанатные оксиды. Экспериментально подтверждена их каталитическая эффективность, превышающая эффективность традиционного гомогенного основного катализа.
9. Установлено влияние химического состава, температуры прокаливания, природы модифицирующего металла и межслоевых анионов на кислотно-основные свойства гидротальцитов, а также на их активность и селективность в реакции оксиэтилирования спиртов и этиленгликоля. Показано, что наибольшую селективность в реакции моноприсоединения этиленоксида проявляет гидротальцит состава $Mg(Al_3La)$ с анионом PO_4^{3-} .
10. Показано, что алкоксо-метод с применением амидофосфитных предшественников позволяет получать фосформодифицированные оксиды титана с кристаллической структурой анатаза, с регулируемыми кислотно-основными свойствами и регулируемой однородной поровой структурой. Установлена связь строения предшественника с характеристиками катализатора (распределение кислотных и основных центров по силе, размер пор, удельная поверхность) и с проявляемыми каталитическими свойствами (активность и селективность) в реакции оксиэтилирования этиленгликоля.
11. Показано, что высокая эффективность катализа гидротальцитами и фосфортитанатными оксидами связана с двумя факторами: а) согласованным кислотно-основным механизмом катализа (при одновременной активации гидроксильной группы спирта на ос-

- новном центре, а молекулы этиленоксида на соседнем кислотном центре поверхности); б) ситовым эффектом, проявляющимся вследствие высокоорганизованной однородной поровой структуры катализаторов.
12. На основе теоретических представлений о механизме гидратации оксида этилена разработана методика подбора катализаторов селективного получения этиленгликоля.
 13. Получено кинетическое описание гидратации оксида этилена в присутствии солей лимонной кислоты, позволяющее адекватно описывать состав продуктов реакции при использовании катализатора различного состава (соотношения солей лимонной кислоты разной степени замещенности).
 14. Разработана полная математическая модель непрерывного трубчатого реактора селективной гидратации оксида этилена в присутствии стационарного слоя катализатора - анионообменной смолы в карбонат/бикарбонатной форме, учитывающая дезактивационные процессы (деструкция активных центров и разбухание катализатора). С применением данной модели оценена экономическая эффективность гетерогенно-каталитической технологии по сравнению с некаталитической.
 15. Предложены способы увеличения срока службы катализатора: дробная подача окиси этилена, снижение температуры процесса, периодическая отмывка катализатора раствором NaCl от продуктов полиоксиэтилирования, регулирование pH подачей CO₂ или NaHCO₃ в шихту.
 16. Показана высокая эффективность металлокомплексного катализа в присоединении α-оксидов к уксусной кислоте. Установлено, что катализ ацетатом хрома реакции оксиэтилирования уксусной кислоты значительно превосходит по активности и селективности катализ ацетатами щелочных металлов и четвертичного аммония и не укладывается в закономерности нуклеофильного катализа. На основе представлений о механизме катализа получена кинетическая модель, адекватно описывающая как скорость реакции, так и состав продуктов.
 17. Общий подход к интерпретации механизма каталитического присоединения ОЭ и его математическому моделированию позволил разработать ряд промышленных процессов оксиэтилирования, прошедших опытно-промышленную проверку с высокими технико-экономическими показателями.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Козловский Р.А., Завелев Д.Е., Цодиков М.В., Жидомиров Г.М. О роли поверхностных гидроксильных групп модифицированного оксида титана в каталитическом процессе гидратации этиленоксида // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 5. С. 1-13.
2. Козловский Р.А., Макаров М.Г., Швец В.Ф., Гуськов А.К. Моделирование процесса получения ацетатов этиленгликоля в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора на основе анионита АН-251 // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 7. С. 16-21.
3. Козловский Р.А., Макаров М.Г., Швец В.Ф., Гуськов А.К. Кинетика оксиэтилирования уксусной кислоты и уксусного ангидрида при катализе полимерными анионитами // Химическая промышленность сегодня. 2011. № 6. С. 37-42.

4. Козловский Р.А., Козловский И.А., Макаров М.Г., Сучков Ю.П., Дерябина Н.В., Швец В.Ф. Оценка селективности солевых катализаторов гидратации оксида этилена по их каталитической активности // Химическая промышленность сегодня. 2009. № 3. С. 17-21.
5. Kozlovskiy R. A., Shvets V. F., Kozlovskiy I. A., Makarov M. G., Suchkov J. P., Koustov A. V. The Model of Catalytic Reactor of Ethylene Glycol Production // Organic Process Research & Development. 2005. № 6. P. 768-773.
6. Kozlovskiy R. A., Shvets V. F., Kozlovskiy I. A., Makarov M. G., Suchkov J. P., Koustov A.V. The cause and quantitative description of catalyst deactivation in the ethylene oxide hydration process // Chemical engineering journal. 2005. V.107. № 1-3. P. 199-204.
7. Kozlovskiy R. A., Shvets V.F., Koustov A.V., Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Tsodikov M.V. Relationship between surface properties of modified titanooxides and their catalytic performance in the reaction of ethylene glycol ethoxylation // Chemistry for Sustainable Development. 2003. № 11. P. 123-130.
8. Kozlovskiy R. A., Shvets V. F., Kozlovskiy I. A., Makarov M. G., Suchkov J. P., Koustov A.V. Kinetics and Products Distribution of Selective Catalytic Hydration of Ethylene- and Propylene Oxides in Concentrated Aqueous Solution // Organic Process Research & Development. 2002. № 6. P. 660-664.
9. Козловский Р.А., Ющенко В.В., Китаев Л.Е., Бухтенко О.В., Волошук А.М., Васильева Л.Н., Цодиков М.В. Структурная организация и каталитическая активность в оксиэтилировании этиленгликоля фосфор-титанатных оксидов, полученных алкоксо-методом // Известия Академии наук. Серия химическая. 2002. № 6. С. 887-893.
10. Kozlovski R.A., Yushchenko V.V., Kitaev L.E., Bukhtenko O.V., Voloshchuk A.M., Vasil'eva L.N., Tsodikov M.V. Structural organization of phosphorus titanate oxides prepared by the alkocho method and their catalytic activity in ethylene glycol oxyethylation // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2002. V.51. № 6. P. 967-974.
11. Козловский Р.А., Козловский И.А., Макаров М.Г., Сучков Ю.П., Швец В.Ф., Кустов А.В., Староверов Д.В. Кинетика и состав продуктов селективной каталитической гидратации оксида этилена в концентрированных водных растворах // Химическая промышленность. 2000. № 4. С. 12-15.
12. Козловский Р.А., Макаров М.Г., Швец В.Ф., Максимова Н.А. Кинетика оксиэтилирования уксусной кислоты при катализе ацетатом хрома // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 814-819.
13. Kozlovskiy R. A., Shvets V. F., Makarov M. G. A Kinetic Model of the Choline Chloride Synthesis // Organic Process Research & Development. 1999. № 3. P. 357-362.
14. Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г. Кинетические закономерности реакции оксида этилена с гидрохлоридом триметиламина // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 351-359.
15. Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г. Особенности кинетики реакции окиси этилена с фенолом // Теоретические основы химической технологии. 1997. Т. 31. №3. С. 269-273.
16. Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г., Гуськов А.К., Перевертайлов С.В. Кинетика взаимодействия оксида этилена с уксусной кислотой в переходной области // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 563-568.
17. Козловский Р.А., Швец В.Ф., Макаров М.Г., Буковска А., Юй Сушен. Механизм и кинетика основного катализа реакции уксусной кислоты с эпоксидами // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 6. С. 873-877.
18. Способ получения алкиленгликолей: пат. 2001901 Рос. Федерация. № 5042318, заявл. 19.05.1992; опубл. 30.10.1993, Бюл. №39-40.

19. Способ получения алкиленгликолей: пат. 2002726 Рос. Федерация. №5042319, заявл. 19.05.1992; опубл. 15.11.1993, Бюл. № 41-42.
20. Способ получения фенолового эфира этиленгликоля: пат. 2005712 Рос. Федерация. № 5031664/04, заявл. 10.03.1992, опубл. 15.01.1994.
21. Process for obtaining alkylene glycols: заявка WO9733850, №997RU00053, заявл. 05.03.1997, опубл. 18.09.1997.
22. Способ получения алкиленгликолей: пат. 2122995 Рос. Федерация. №97114713/04, заявл. 09.09.1997, опубл. 10.12.1998.
23. Process for producing alkylene glycols: заявка WO9912876 № WO1998RU00087, заявл. 27.03.1998, опубл. 18.03.1999.
24. Способ получения алкиленгликолей: пат. 2149864 Рос. Федерация. №99103754/04, заявл. 25.02.1999, опубл. 27.05.2000.
25. Способ получения оксиалкиленгликолевых эфиров: пат. 2186074 Рос. Федерация. №2000126588/04, заявл. 24.10.2000, опубл. 27.07.2002.
26. Способ получения алкиленгликолей: пат. 2284985 Рос. Федерация. № 2004137235/04, заявл. 21.12.2004, опубл. 27.02.2008.
27. Способ получения алкиленгликолей: пат. 2317971 Рос. Федерация. №2006134342/04, заявл. 28.09.2006, опубл. 10.06.2006.
28. Способ регенерации основных анионитных катализаторов: пат. 2322295 Рос. Федерация. №2006134343/04, заявл. 28.09.2006, опубл. 20.04.2008.