

На правах рукописи

**Овчаров Александр Александрович**

**Разработка технологии получения  
оксида пропилена**

05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2012**

Работа выполнена в Дзержинском политехническом институте (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева.

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор  
**Данов Сергей Михайлович**  
Зав. кафедрой «Технология органических веществ»,  
Дзержинский политехнический институт (филиал)  
НГТУ им. Р.Е. Алексеева

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

Кандидат химических наук  
**Чугунов Михаил Александрович**  
Зам. директора, ООО «Мономер»

Ведущая организация: **ОАО «Сибур-Нефтехим» Завод окиси этилена и гликолей**

Защита состоится «29» мая 2012 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.02. в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в малом актовом зале им. А.П. Бородина.

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

Автореферат диссертации разослан «     » апреля 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.02.



Козловский Р.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Оксид пропилена (ОП) является важным продуктом основного органического синтеза. Обладая рядом ценных свойств, он находит широкое применение и представляет собой важное промежуточное звено в цепочках большого числа крупнотоннажных органических синтезов. Доминирующим направлением промышленного использования оксида пропилена (65-70 %) является синтез простых полиэфиров, применяемых для производства жестких и мягких полиуретанов. Остальное количество оксида пропилена превращают в моно- и дипропиленгликоли, неионогенные ПАВ, пропиленоксидные каучуки, пропиленкарбонат и др.

Основными промышленными процессами получения оксида пропилена, как в России, так и за рубежом являются хлоргидринный способ и окисление пропилена гидропероксидами углеводородов. Однако оба метода имеют ряд существенных недостатков. Хлоргидринный процесс получения оксида пропилена, известный с середины прошлого века, характеризуется наличием нежелательных побочных продуктов хлорирования пропилена, а также образованием значительных количеств загрязненных сточных вод (~40 т/т продукта), очистка которых трудоемка и требует больших затрат. Данных недостатков лишены гидропероксидные технологии, однако, для них характерно образование сопутствующих продуктов (метилфенилкарбинол, третбутиловый спирт и др.) количество которых в 2-2,5 раза превышает количество образующегося оксида пропилена. Это не только усложняет стадию выделения целевого продукта, но и требует создания эффективных путей их использования.

Перспективным направлением, позволяющим устранить указанные недостатки, являются технологии синтеза оксида пропилена, основанные на жидкофазном гетерогенно-каталитическом эпоксирировании пропилена (П). В последнее время в мире широко внедряются новые процессы с использованием в качестве окислителя пероксида водорода (ПВ) и гетерогенных катализаторов на основе титансодержащих цеолитов. В частности компании Dow и BASF используют водный пероксид водорода, получаемый антрахинонным способом, а по технологии Evonik-Uhde предлагается использовать метанольный раствор пероксида водорода для получения оксида пропилена. В России подавляющее количество пероксида водорода получают окислением изопропилового спирта. Учитывая постоянно возрастающий спрос на оксид пропилена и продукты на его основе, проведение комплексных исследований процесса эпоксирирования пропилена пероксидом водорода, получаемым изопропиловым методом, и разработка новой технологии производства оксида пропилена является актуальной и своевременной задачей.

Цель работы заключается в разработке теоретических основ технологии промышленного способа получения оксида пропилена жидкофазным эпокси́дированием пропилена пероксидом водорода в присутствии гетерогенного катализатора. Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- разработан эффективный гетерогенный катализатор жидкофазного эпокси́дирования пропилена пероксидом водорода;
- изучено влияние технологических параметров на процесс получения оксида пропилена и выбраны условия осуществления стадии эпокси́дирования;
- определены кинетические закономерности эпокси́дирования пропилена пероксидом водорода;
- исследованы фазовые равновесия жидкость-пар в системах продуктов синтеза оксида пропилена;
- разработаны принципиальные технологические схемы процесса получения оксида пропилена в среде метанола и изопропанола.

Научная новизна. Проведено научное обоснование и разработан способ получения гетерогенного катализатора эпокси́дирования пропилена, мировая новизна которого подтверждена патентом РФ.

Установлены количественные закономерности процесса эпокси́дирования пропилена и определены условия осуществления процесса, обеспечивающие максимальный выход оксида пропилена в среде органического растворителя (метанола, изопропанола).

Впервые изучена кинетика процесса эпокси́дирования и разработаны адекватные математические модели взаимодействия пропилена с пероксидом водорода в среде изопропанола и метанола, в присутствии гранулированного катализатора.

Проведено изучение фазовых равновесий в системах, образованных компонентами реакционных смесей, и для ряда систем получены неизвестные ранее данные, необходимые для математического моделирования фазовых равновесий жидкость-пар в многокомпонентных смесях.

Практическая значимость. Предложен эффективный гранулированный катализатор эпокси́дирования пропилена на основе титансодержащего цеолита для работы в стационарном слое. Разработаны научные основы технологий гетерогенно-каталитического синтеза оксида пропилена эпокси́дированием пропилена пероксидом водорода в двух различных растворителях. Предложены принципиальные технологические схемы получения оксида пропилена в среде изопропанола и метанола, включающие стадии синтеза и выделения целевого продукта. Выданы исходные данные на проектирование укрупненных опытных установок получения оксида пропилена.

Апробация работы. Основные материалы, представленные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на конференциях: «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 2007, 2008 г.), «Нижегородская сессия молодых ученых», Естественнонаучные дисциплины (Нижний Новгород, 2007, 2009 г.), «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (Новосибирск, 2008 г.), «Научные основы химические технологии» (Волгоград, 2008 г., Суздаль, 2010 г.), «Математические методы в технике и технологиях» (Саратов, 2008, 2011 г.), «VIII international conference mechanisms of catalytic reactions» (Novosibirsk, 2009 г.), «Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии» (Москва, 2009, 2011 г.), «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2010 г.), XIX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-19 (Vienna, 2010 г.), «Научному прогрессу – творчество молодых» (Йошкар-Ола, 2010 г.), Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011 г.), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 статей, 17 тезисов докладов научно-технических конференций. Получен 1 патент РФ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, списка литературы и приложений. Работа представлена на \_\_\_ страницах машинописного текста, содержит \_\_\_ рисунков, \_\_\_ таблицу. Библиография включает \_\_\_ наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

В **главе 1** проведен анализ патентных и литературных сведений по способам получения оксида пропилена. На основании проведенного анализа сделаны выводы и поставлены задачи научного исследования.

Во **2 главе** рассмотрены вопросы получения эффективного гетерогенного катализатора жидкофазного эпоксирирования пропилена пероксидом водорода. Показано, что в настоящее время одним из наиболее перспективных катализаторов селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода являются титансодержащие цеолиты. Проведенные экспериментальные исследования позволили разработать метод синтеза порошкообразного титансодержащего цеолита, основанный на совместном гидролизе раствора алкоксидов кремния и титана в присутствии структурообразующего основания (тетрапропиламмоний гидроксида), с последующей его гидротермальной обработкой. Перспективность данного метода объясняется возможностью взаимосвязанного управления составом и микроструктурой ти-

тансодержащего цеолита на молекулярном уровне. В ходе исследования были определены условия получения порошкообразного титансодержащего цеолита, который обеспечивает высокий выход оксида пропилена (табл.1)

Таблица 1

Условия получения титансодержащего цеолита

Начальное соотношение тетрабутоксититан : тетраэтоксисилан, (мол.)	1:0,04
Начальное соотношение тетрапропиламмоний гидроксид : тетраэтоксисилан, (мол.)	1:0,5
Температура гидротермальной обработки, °С	170
Длительность гидротермальной обработки, ч	40
Температура прокаливания, °С	550

Полученные в этих условиях образцы титансодержащего цеолита обладают высокой каталитической активностью, однако имеют малый размер частиц (200-300 нм), что значительно осложняет организацию крупнотоннажного непрерывного процесса. Для устранения указанного недостатка были рассмотрены различные способы формирования порошкообразного титансодержащего цеолита (экструзия, нанесении активного компонента на твердый носитель).

Анализ полученных результатов показал, что использование метода экструзионного гранулирования титансодержащего цеолита со связующим является наиболее

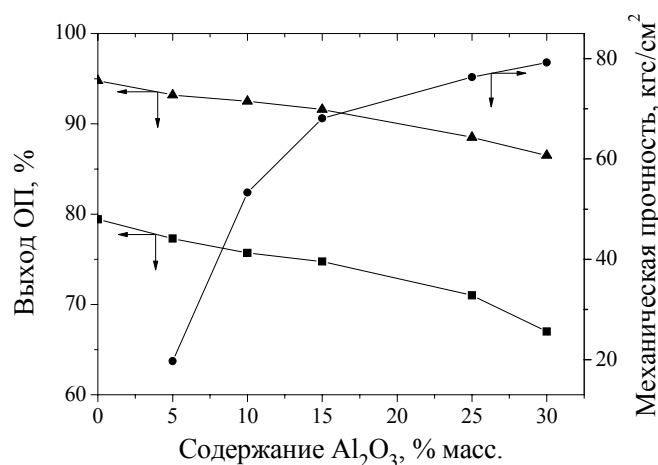


Рис. 1. Зависимость выхода оксида пропилена и механической прочности образцов (●) от содержания  $Al_2O_3$ .

- ▲ – в среде метанола при  $X_{пв} = 97\%$  и
- – в среде изопропанола при  $X_{пв} = 90\%$ .

предпочтительным. В качестве связующего компонента рассматривались как органические, так и неорганические вещества, обладающие вяжущими свойствами (алюмосиликаты, оксиды алюминия, кремния и другие природные и синтетические материалы). Из всего многообразия исследованных связующих компонентов наилучшие результаты были достигнуты при использовании – 5,6-оксинитрата алюминия. Его применение в количестве 15 % (в пересчете на  $Al_2O_3$ ) позволяет получать механически прочные и каталитически активные гранулы рис.1.

Для характеристики полученных в оптимальных условиях порошкообразного и гранулированного образцов катализатора был проведен рентгенофазовый анализ и

сняты ИК-спектры. Пористая структура образцов была исследована методом низкотемпературной адсорбции азота, полученные данные представлены в табл.2.

Таблица 2

Характеристика пористой структуры катализатора

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
Порошок	316,66	0,182
Гранулы	268,83	0,155

Для определения срока службы разработанного катализатора на лабораторной установке проточного типа в течение 200 часов был проведен длительный синтез оксида пропилена. В ходе исследования установили, что в течение первых 25-30 часов наблюдается незначительное падение активности катализатора в пределах 3-5 %, в то время как в дальнейшем падение активности катализатора не превысило 1 %. Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой стабильности катализатора в процессе эпоксицирования пропилена, тем не менее для окончательного определения срока службы катализатора требуется осуществление более длительных испытаний.

В главе 3 обобщены результаты исследования физико-химических закономерностей процесса эпоксицирования пропилена пероксидом водорода в присутствии порошкообразного титансодержащего цеолита. Эксперименты проводили на лабораторной установке периодического действия. В ходе исследования было изучено влияние природы и концентрации растворителя, начального соотношения реагентов, температуры и найдены параметры технологических режимов, обеспечивающие наибольший выход целевого продукта.

Поскольку пропилен и водный раствор пероксида водорода характеризуются низкой взаимной растворимостью для обеспечения их взаимодействия на поверхности твердого катализатора процесс эпоксицирования необходимо осуществлять в среде органического растворителя. Среди всего многообразия растворителей для рассмотрения нами были выбраны: бутанол-1, изобутанол, трет-бутанол, бутанол-2, пропанол-1, изопропанол, метанол, этанол, ацетон, метилэтилкетон. Результаты исследования представлены в табл.3.

Таблица 3

Влияние природы растворителя на процесс эпоксицирования пропилена

Растворитель	Выход оксида пропилена при X <sub>ПВ</sub> = 50%, %	Начальная скорость образования оксида пропилена, моль/(с·Г <sub>кат</sub> )
1	2	3
Метанол	49,69	1,70·10 <sup>-4</sup>
Этанол	47,88	7,13·10 <sup>-5</sup>
Изопропанол	47,00	6,64·10 <sup>-5</sup>
Ацетон	44,28	3,34·10 <sup>-5</sup>

1	2	3
Пропанол-1	43,24	$2,14 \cdot 10^{-5}$
Бутанол-1	42,14	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Метилэтилкетон	40,69	$1,06 \cdot 10^{-5}$
Бутанол-2	38,66	$6,99 \cdot 10^{-6}$
Изобутанол	–	$4,83 \cdot 10^{-6}$
Трет-бутанол	–	$3,44 \cdot 10^{-6}$

Из табл. 3 видно, что природа растворителя оказывает значительное влияние как на скорость эпексидирования, так и на выход целевого продукта. Выход оксида пропилена уменьшается в ряду метанол, этанол, изопропанол, ацетон, пропанол-1, бутанол-1, метилэтилкетон, бутанол-2. Для остальных растворителей за 180 мин проведения эксперимента не была достигнута 50 % конверсия пероксида водорода.

Таким образом, для промышленной реализации процесса из рассмотренных растворителей наиболее предпочтительно использовать метанол. Однако, несмотря на все преимущества метанола, представляет практический интерес и возможность использования изопропилового спирта в качестве растворителя. Применение изопропанола позволит совместить процессы получения пероксида водорода и оксида пропилена. В связи с этим все экспериментальные исследования процесса эпексидирования пропилена проводили для двух растворителей – метанола и изопропанола.

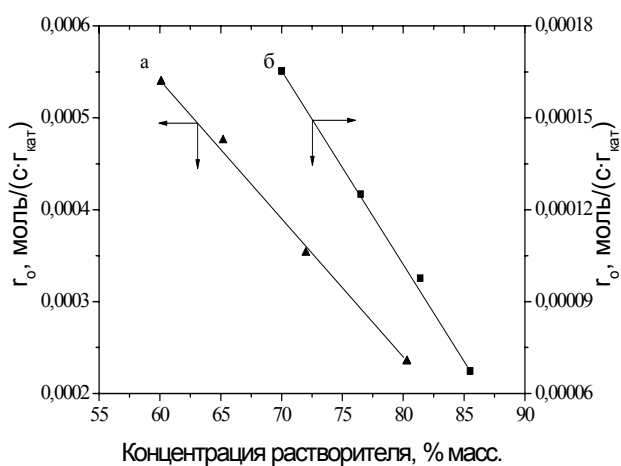


Рис. 2. Зависимость начальной скорости образования оксида пропилена от концентрации растворителя  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{II}^0 / C_{II}^0 = 2,4$ ; (а) – растворитель метанол,  $C_{II}^0 = 1,70\text{-}3,34$  моль/л, содержание катализатора 2,33-4,33 г/л; (б) – растворитель изопропанол,  $C_{II}^0 = 1,29\text{-}2,59$  моль/л, содержание катализатора 2,19-4,44 г/л

Кроме природы растворителя, сильное влияние на протекание процесса оказывает и его количество. Выбор концентрации растворителя с одной стороны ограничивается возможностью получения гомогенной реакционной смеси, а с другой – нецелесообразностью значительного ее разбавления, осложняющего последующее выделение целевого продукта.

Для изучения влияния концентрации растворителя было проведено несколько серий экспериментов в среде метанола и изопропанола при различных концентрациях растворителя. Проведенные исследования показали, что уменьшение концентрации растворителя в реакционной массе приводит к увеличению начальной скорости образования оксида пропилена (рис.2).



Изменение концентраций растворителей в диапазоне 60-85 % масс. мало влияет на выход оксида пропилена, который остается практически постоянным и равен 93,5-94,4 % в среде метанола и 65,9-67,6 % в среде изопропанола при степени превращения пероксида водорода 97 и 75 %, соответственно. Таким образом, для осуществления процесса целесообразно использовать метанол в количестве 60-70 % масс. (13,9-16,5 моль/л) или изопропанол – 70-80 % масс. (8,8-10,2 моль/л). В этих условиях достигаются достаточно высокие скорости процесса и выходы оксида пропилена.

При изучении влияния начального соотношения пропилен : пероксид водорода в среде метанола и изопропанола отношение реагентов варьировали в интервале (1-5):1 (мол.). При этом начальная концентрация пероксида водорода изменялась в пределах 1,9-8,7 % (масс.).

В ходе исследования установили (рис. 3), что увеличение начального соотношения пропилен : пероксид водорода приводит к уменьшению начальной скорости образования оксида пропилена для обоих растворителей. При этом при увеличении начального отношения с 1 до 2,5-3 наблюдается значительный рост выхода оксида пропилена. Дальнейшее увеличение начального соотношения реагентов не приводит к значительному повышению выхода целевого продукта. Таким образом, для обеспечения высокого выхода оксида пропилена при больших степенях превращения пероксида водорода начальное соотношение пропилен : пероксид водорода целесообразно поддерживать в диапазоне (2-3):1 в среде метанола и (2,5-3,5):1 в изопропаноле.

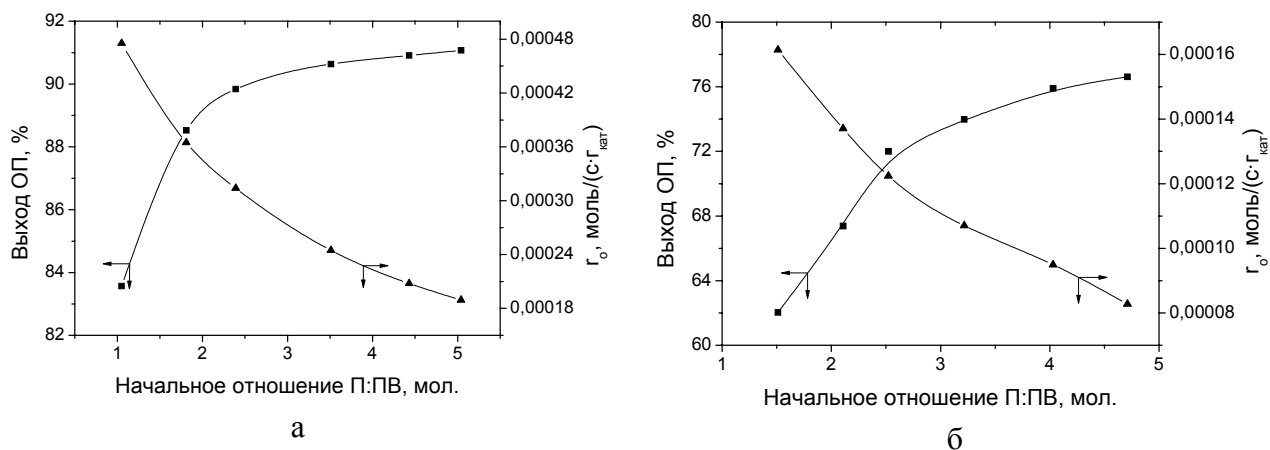


Рис. 3. Зависимость начальной скорости образования оксида пропилена и его выхода от начального отношения пропилен : пероксид водорода в среде метанола(а) и изопропанола(б)  
 (а) –  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{II}^0 = 2,13$  моль/л, содержание катализатора 4,33 г/л,  $X_{ПВ}=92\%$ ;  
 (б) –  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{II}^0 = 2,00$  моль/л, содержание катализатора 4,44 г/л,  $X_{ПВ}=85\%$ .

Изучение влияния температуры на основные закономерности процесса эпоксидирования проводили в интервале 30-60 °С. Повышение температуры в указанном интервале приводит к увеличению скорости процесса, как в среде метанола, так и в сре-

де изопропанола. Однако увеличение температуры синтеза интенсифицирует не только целевую реакцию образования оксида пропилена, но и ряд побочных превращений, что приводит к уменьшению выхода целевого продукта (рис. 4). Поэтому окончательный выбор температуры синтеза оксида пропилена определяется взаимным соотношением таких параметров процесса как скорость образования оксида пропилена (или производительность) и селективность процесса.

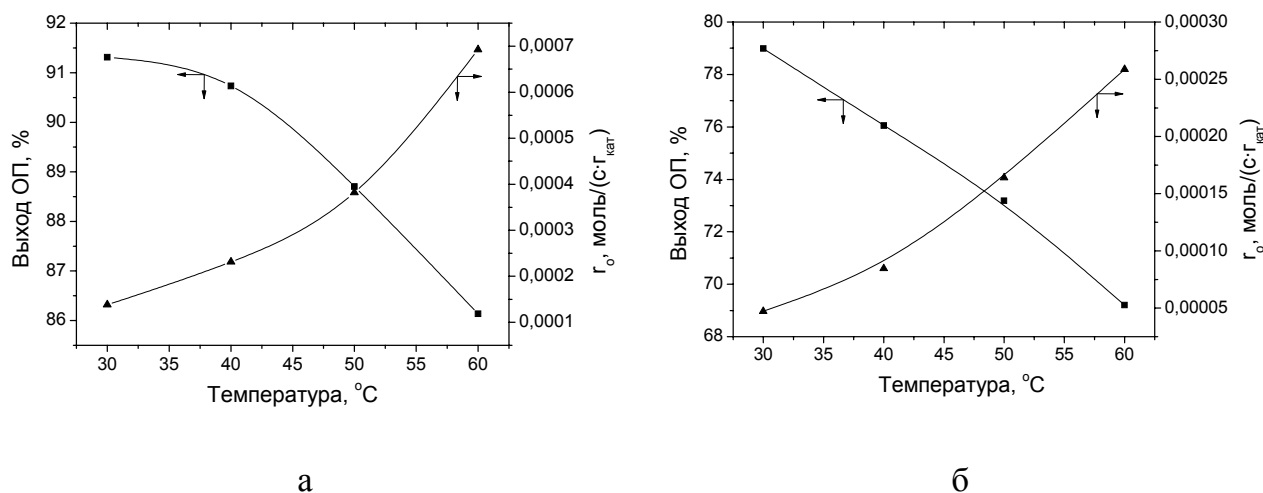
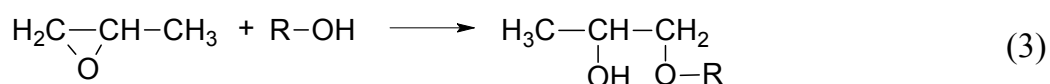
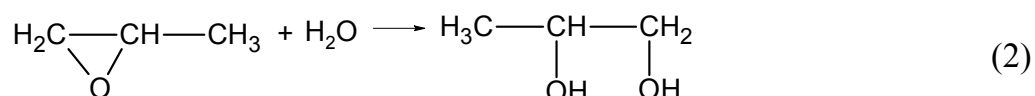
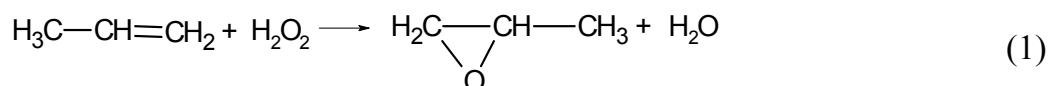
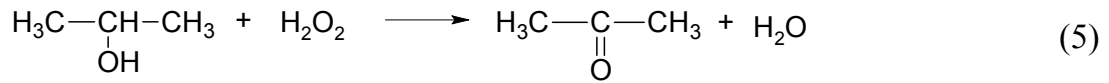
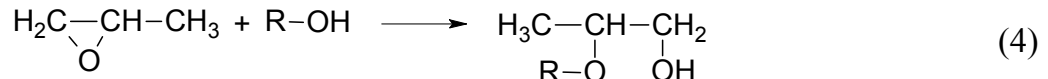


Рис. 4. Зависимость начальной скорости образования оксида пропилена и его выхода от температуры в среде метанола (а) и изопропанола (б)

- (а) –  $C_{II}^0 = 1,76$  моль/л,  $C_{II}^0 / C_{IIB}^0 = 2,29$ , содержание катализатора 2,34 г/л,  $X_{ПВ} = 93$  %;  
 (б) –  $C_{II}^0 = 1,51$  моль/л,  $C_{II}^0 / C_{IIB}^0 = 2,53$ , содержание катализатора 4,17 г/л,  $X_{ПВ} = 90$  %.

В главе 4 рассмотрены кинетические закономерности процесса эпоксицирования пропилена в присутствии гранулированного титансодержащего цеолита в среде метанола и изопропанола, соответственно. В рассматриваемых условиях при использовании метанола в реакционных смесях, выходящих из реактора, наряду с оксидом пропилена (реакция 1) методом ГЖХ были обнаружены пропиленгликоль (ПГ), 1-метоксипропанол-2 (1МП2), 2-метоксипропанол-1 (2МП1) и в следовых количествах примеси других соединений. В случае применения изопропилового спирта, за исключением целевого продукта были найдены пропиленгликоль, ацетон (АЦ), 1-изопропоксипропанол-2 (1ИПП2), 2-изопропоксипропанол-1 (2ИПП1) и в незначительных количествах примеси других соединений:





Экспериментально было найдено, что образующийся оксид пропилена, замедляет процесс эпоксицирования. Вероятно, это обусловлено тем, что он адсорбируется на активных центрах катализатора, тем самым снижая долю свободной поверхности и вероятность образования активного пятичленного комплекса.

В соответствии с вышесказанным, в процессе эпоксицирования условно можно выделить следующие стадии: адсорбция пероксида водорода активными центрами катализатора, поверхностная реакция и десорбция оксида пропилена. Причем, каждая из этих стадий может быть лимитирующей. Следует отметить, что в отсутствие катализатора, в условиях синтеза оксида пропилена протеканием некаталитических реакций (1)-(6) можно пренебречь. Таким образом, в соответствии с рассматриваемым механизмом и сделанными допущениями искомая кинетическая модель процесса эпоксицирования пропилена в среде органического растворителя (метанола или изопропанола) имеет следующий вид соответственно:

В метаноле:

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{П}}}{1 + b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}} + b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}}}$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{В}}}{1 + b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}}}$$

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{МС}}}{1 + b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}}}$$

$$r_4 = \frac{k_4 \cdot b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{МС}}}{1 + b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}}}$$

$$r_6 = \frac{k_6 \cdot b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}}}{1 + b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}}}$$

В изопропаноле:

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{П}}}{1 + b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}} + b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}}}$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{В}}}{1 + b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}}}$$

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ИПС}}}{1 + b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}}}$$

$$r_4 = \frac{k_4 \cdot b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ИПС}}}{1 + b_{\text{ОП}} \cdot C_{\text{ОП}}}$$

$$r_5 = \frac{k_5 \cdot b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ИПС}}}{1 + b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}}}$$

$$r_6 = \frac{k_6 \cdot b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}}}{1 + b_{\text{ПВ}} \cdot C_{\text{ПВ}}}$$

где: где  $r_1$  – скорость целевой реакции (1), моль/(сг);  $r_2, r_3, r_4, r_5, r_6$  – скорость побочных реакций (2)-(6), моль/(сг);  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$  – константы скорости целевой и побочных реакций, л/(сг);  $k_6$  – константа скорости реакции разложения пероксида водорода, моль/(сг);  $b_{\text{ПВ}}, b_{\text{ОП}}$  – адсорбционный коэффициент пероксида водорода и оксида пропилена, соответственно, л/моль.

При описании температурной зависимости констант скоростей для реакций ( $i=1,2,3,4,5,6$ ) и адсорбционных коэффициентов пероксида водорода ( $b_{ПВ}$ ) и оксида пропилена ( $b_{ОП}$ ) использовали уравнение Аррениуса и Вант Гоффа, соответственно.

Эксперименты осуществляли на лабораторной установке непрерывного действия в присутствии гранулированного титансодержащего цеолита, полученного в оптимальных условиях. Было проведено несколько серий экспериментов, отличающихся начальными условиями. В ходе исследования варьировались объемная скорость подачи сырья  $F=(2,7-16,8) \cdot 10^{-5}$  л/с, температура (30-60 °С), начальная концентрация пропилена (1,09-4,76 моль/л), начальная концентрация пероксида водорода (0,07-2,28 моль/л) и концентрация растворителя (метанола 15,40-24,26 и изопропанола 9,44-12,9 моль/л). При исследовании области протекания реакции было установлено, что в рассматриваемых условиях скорость реакции не зависит от размера зерен катализатора и от объемной скорости подачи реакционной массы.

Неизвестные значения констант скоростей и адсорбционных коэффициентов компонентов находили из условия обеспечения минимума суммы квадратов отклонений экспериментальных и расчетных значений концентраций. Результаты математической обработки представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Параметры уравнения Аррениуса

Реакция (i)	В среде метанола		В среде изопропанола	
	$k_i^0, *$	$E_i, \text{Дж/моль}$	$k_i^0, *$	$E_i, \text{Дж/моль}$
(1)	$(3,64 \pm 0,44) \cdot 10^2$	$(45,03 \pm 3,15) \cdot 10^3$	$(1,17 \pm 0,11) \cdot 10^3$	$(48,15 \pm 3,81) \cdot 10^3$
(2)	$(1,31 \pm 0,11) \cdot 10^2$	$(60,59 \pm 4,54) \cdot 10^3$	$(5,91 \pm 0,51) \cdot 10^2$	$(60,59 \pm 5,33) \cdot 10^3$
(3)	$(2,35 \pm 0,19) \cdot 10^2$	$(63,45 \pm 5,65) \cdot 10^3$	$(1,81 \pm 0,14) \cdot 10^2$	$(58,35 \pm 5,43) \cdot 10^3$
(4)	$(2,66 \pm 0,27) \cdot 10^2$	$(62,97 \pm 5,86) \cdot 10^3$	$(1,33 \pm 0,12) \cdot 10^2$	$(56,79 \pm 5,39) \cdot 10^3$
(5)	–	–	$27,47 \pm 2,99$	$(56,86 \pm 4,55) \cdot 10^3$
(6)	$4,96 \pm 0,35$	$(49,81 \pm 3,44) \cdot 10^3$	$5,77 \pm 0,56$	$(51,54 \pm 3,56) \cdot 10^3$

Таблица 5

Параметры уравнения Вант-Гоффа

$b_{ПВ}^0, \text{л/моль}$	$b_{ОП}^0, \text{л/моль}$	$Q_{ПВ}, \text{Дж/моль}$	$Q_{ОП}, \text{Дж/моль}$
<i>В среде метанола</i>			
$(5,00 \pm 0,71) \cdot 10^{-4}$	$(1,83 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$(18,71 \pm 0,86) \cdot 10^3$	$(20,48 \pm 1,07) \cdot 10^3$
<i>В среде изопропанола</i>			
$(1,23 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$	$(1,06 \pm 0,11) \cdot 10^{-2}$	$(16,29 \pm 1,08) \cdot 10^3$	$(19,47 \pm 1,21) \cdot 10^3$

Статистическая обработка предложенных кинетических моделей по критерию Фишера показала, что при уровне значимости 0,05 они адекватно описывают экспе-

\* Размерности  $k_1^0, k_2^0, k_3^0, k_4^0, k_5^0$  – л/(сг);  $k_6^0$  – моль/(сг).

риментальные данные и позволяют предсказывать состав реакционной массы в широком интервале варьирования факторов при различных концентрациях пероксида водорода (рис. 5, 6).

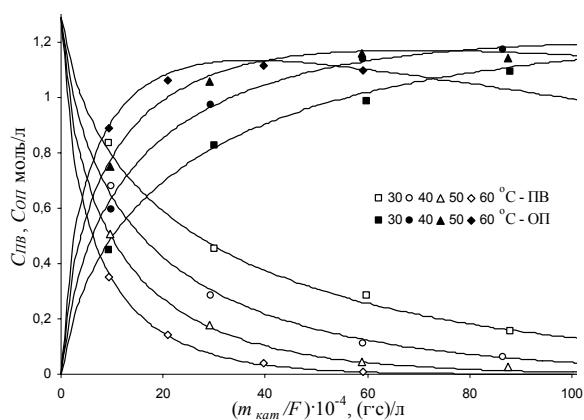


Рис. 5. Зависимость концентраций пероксида водорода и оксида пропилена от условного времени контакта при различных температурах в среде метанола ( $C_{\text{П}}^0=3,54$  моль/л,  $C_{\text{П}}^0 : C_{\text{ПВ}}^0=2,75$ ,  $m_{\text{кат}}=15,03$  г).

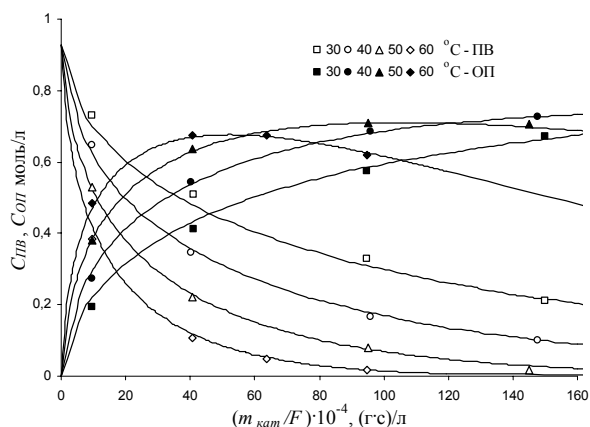


Рис. 6. Зависимость концентраций пероксида водорода и оксида пропилена от условного времени контакта при различных температурах в среде изопропанола ( $C_{\text{П}}^0=2,81$  моль/л,  $C_{\text{П}}^0 : C_{\text{ПВ}}^0=3$ ,  $m_{\text{кат}}=15,03$  г).

Анализ полученных данных позволил определить условия осуществления процесса эпексидирования пропилена пероксидом водорода, обеспечивающие высокий выход оксида пропилена (табл. 6).

Таблица 6

Технологические параметры синтеза оксида пропилена

Растворитель	Метанол	Изопропанол
Содержание растворителя, % масс.	60	70
Начальное соотношение П : ПВ, мол.	2,8	3,0
Температура, °С	40	40
Степень превращения ПВ, %	99,9	94,9
Выход оксида пропилена, %	91,8	80,2
Производительность, кг <sub>оп</sub> /(кг <sub>кат</sub> ·ч)	0,17	0,07

В 5 главе для выяснения возможности выделения оксида пропилена из реакционных смесей, содержащих органический растворитель, методом ректификации были рассмотрены фазовые равновесия в системах продуктов синтеза оксида пропилена.

На основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям для бинарных систем, представленных в литературе, а также на основе псевдоэкспериментальных данных, полученных расчетным путем с использованием уравнения UNIFAC, было проведено определение набора параметров моделей NRTL и UNIQUAC, позволяющих моделировать фазовые равновесия в системах продуктов синтеза оксида пропи-

лена, получаемого как в среде метанола, так и в среде изопропанола. В ходе работы были рассмотрены 21 бинарная пара компонентов в среде метанола и 27 пар в системе с изопропанолом, включающие кроме растворителей также пропилен, оксид пропилена, воду, пропиленгликоль, ацетон, а также соответствующие метиловые и изопропилвые эфиры пропиленгликоля.

Анализ качества описания различных наборов экспериментальных и псевдоэкспериментальных данных по парожидкостному равновесию в бинарных системах показал, что для моделирования фазовых равновесий в системе продуктов синтеза оксида пропилена в среде метанола целесообразно использовать уравнение NRTL, в то время как уравнение UNIQUAC дает более точное описание для бинарных систем, образуемых в среде изопропанола.

На основе найденных бинарных параметров с использованием систем компьютерного моделирования химико-технологических процессов Aspen Tech V7.1 и CHEMCAD 6.2 было проведено моделирование равновесия жидкость-пар в многокомпонентных системах, образованных продуктами синтеза. Анализ полученных диаграмм дистилляционных линий подтвердил отсутствие тройных азеотропов. Для рассматриваемых систем характерно наличие только бинарных азеотропов: метанол – оксид пропилена, вода – 1-метоксипропанол-2, вода – 2-метоксипропанол-1 (в среде метанола) и ацетон – вода, изопропанол – вода, вода – 1-изопропоксипропанол-2, вода – 2-изопропокси-пропанол-1 (в среде изопропанола). Причем, все бинарные азеотропы являются положительными и характеризуются минимумами температур кипения.

Обработка термодинамических данных по фазовым равновесиям позволила разработать блок схемы разделения реакционных смесей и выделения оксида пропилена. Предложенные схемы разделения были апробированы на лабораторной ректификационной колонне периодического действия. Анализ, полученных результатов, показал хорошую сходимость экспериментальных и расчетных данных и подтвердил принципиальную возможность выделения оксида пропилена из реакционных смесей, содержащих метанол или изопропанол, предложенными способами.

В главе 6 на основании анализа полученных данных предложены принципиальные технологические схемы получения оксида пропилена жидкофазным эпоксидированием пропилена пероксидом водорода в присутствии титансодержащего цеолита в среде метанола и изопропанола, соответственно. Разработанные принципиальные технологические схемы эпоксидирования пропилена представлены на рис. 7, 8.

На основании полученных экспериментальных данных, выданных рекомендаций по осуществлению процессов и предложенных принципиальных технологических схем, были проведены расчеты материальных и энергетических балансов процессов

получения оксида пропилена эпокси́дированием пропи́лена пероксидом водоро́да в присутствии титансодержащего цеолита в среде органического растворителя (метанола и изопропанола) производительностью 10 тонн в год.

Проведен выбор и оптимизация режимов работы основного и вспомогательного оборудования с целью минимизации энергетических затрат на стадии выделения.

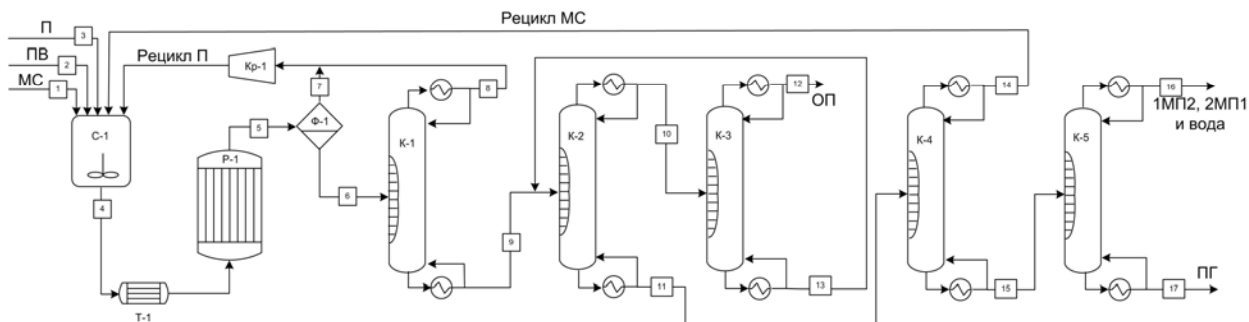


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема процесса получения оксида пропилена в среде метанола

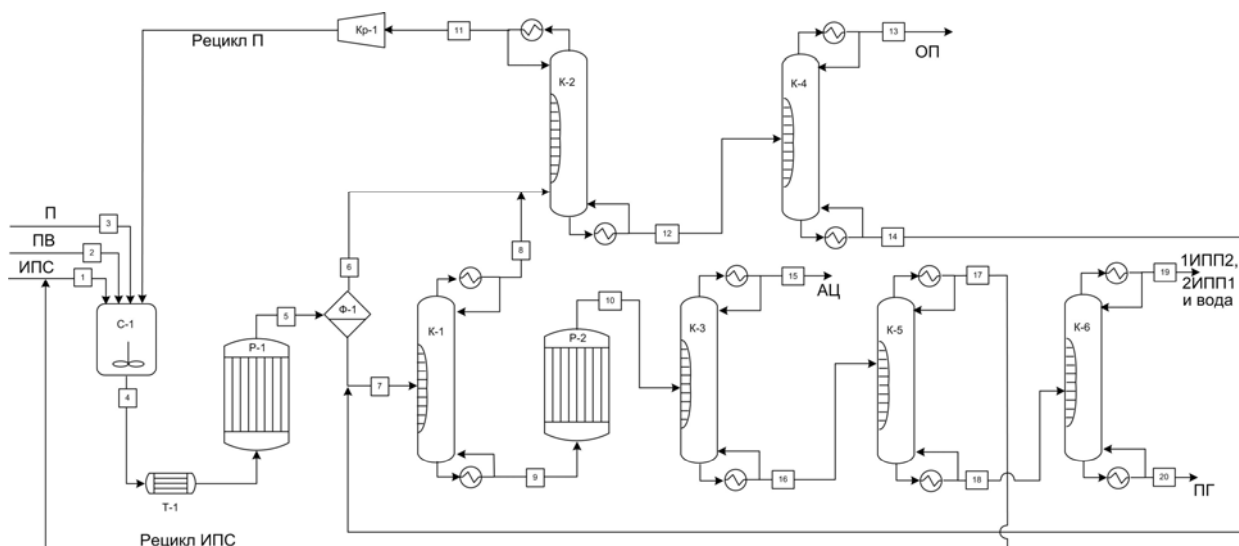


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема процесса получения оксида пропилена в среде изопропанола

На базе представленных результатов были подготовлены исходные данные на проектирование укрупненных опытных установок получения оксида пропилена производительностью 10 тонн в год.

В главе 7 диссертации описаны исходные вещества, лабораторные установки и методики проведения экспериментов и анализов.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен эффективный катализатор эпокси́дирования пропи́лена пероксидом водоро́да в среде органического растворителя (метанола, изопропанола). Установлено влияние химического состава, количества структурообразующего агента,

температур синтеза и последующей термической обработки на каталитические свойства титансодержащего цеолита в реакции эпокси́дирования пропи́лена. Рекомендованы условия получения порошкообразного титансодержащего цеолита. Проведены систематические исследования влияния технологических факторов на процесс эпокси́дирования пропи́лена в присутствии порошкообразного катализатора и определены условия осуществления процесса, обеспечивающие максимальный выход оксида пропи́лена в среде органического растворителя (метанола, изопропанола).

2. Разработан способ получения гранулированного катализатора эпокси́дирования на основе порошкообразного титансодержащего цеолита методом экструзионного формования со связующим, обеспечивающим наилучшее сочетание механических и каталитических свойств контакта. (Патент РФ № 2422360 от 27.06.2011).

3. Разработаны кинетические модели, адекватно описывающие процесс эпокси́дирования пропи́лена в среде органического растворителя (метанола, изопропанола) в присутствии гранулированного титансодержащего цеолита.

4. Обобщены и систематизированы теоретические и экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системе продуктов синтеза оксида пропи́лена и определены неизвестные параметры уравнений NRTL и UNIQUAC, позволяющие с достаточным приближением проводить математическое моделирование фазовых равновесий в многокомпонентной системе продуктов эпокси́дирования.

5. Предложены и апробированы схемы разделения и выделения целевого продукта из реакционных смесей, содержащих метанол или изопропанол, позволяющие получать оксид пропи́лена, удовлетворяющий по качеству требованиям ГОСТа.

6. Разработаны принципиальные технологические схемы жидкофазного эпокси́дирования пропи́лена пероксидом водорода в среде органического растворителя (метанола, изопропанола) в присутствии гетерогенного катализатора – титансодержащего цеолита.

7. Выданы исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки получения оксида пропи́лена производительностью 10 тонн в год.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е., Овчаров А.А., Овчарова А.В. Катализаторы на основе силикалита титана для селективного жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. Сообщение 2. Физико-химические закономерности процесса // Журнал Катализ в промышленности. 2008. № 5. С. 32-41.

2. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Влияние природы растворителя на процесс эпокси́дирования пропи́лена пероксидом водорода на силикалите титана // Журнал Химическая промышленность сегодня. 2008. № 12. С. 26-30.



3. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е., Овчаров А.А., Овчарова А.В. Исследование и разработка технологии получения титаносодержащего силикалита // Журнал Химическая промышленность сегодня. 2009. № 5. С. 5-11.
4. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Влияние условий получения титаносодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе эпоксидирования пропилена пероксидом водорода в среде метанола // Журнал Химическая промышленность сегодня. 2010. № 4. С. 17-24.
5. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Влияние условий получения титаносодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе эпоксидирования пропилена пероксидом водорода в среде изопропанола // Журнал Химическая технология. 2009. Т. 10. № 9. С. 536-543.
6. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В., Рябова Т.А. Изучение процесса эпоксидирования олефинов в присутствии различных растворителей // Журнал Известия высших учебных заведений. 2011. Т. 54. № 8. С. 24-28.
7. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В. Влияние условий получения титаносодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе эпоксидирования олефинов пероксидом водорода в среде метанола // Журнал катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 30-36.
8. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Физико-химические закономерности синтеза оксида пропилена в среде изопропанола // Журнал Химическая технология. 2012. №1. С. 26-30.
9. Способ получения гранулированного титаносодержащего цеолита: пат. 2422360 Рос. Федерация. № 2010100533/05, заявл. 11.01.2010, опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18.
10. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Некоторые закономерности синтеза оксида пропилена прямым окислением пропилена пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе // Тез. докл. VI Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки 2007». Нижний Новгород, 2007. С. 245-246.
11. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. Синтез оксида пропилена прямым окислением пропилена пероксидом водорода в среде органического растворителя на гетерогенном катализаторе // Тез. докл. 12-ая Нижегородская сессия молодых ученых, Естественнонаучные дисциплины. Нижний Новгород, 2007. С. 171.
12. Данов С.М., Сулимов А.В., Федосов А.Е., Овчаров А.А., Сулимова А.В., Лунин А.В. Оптимизация состава гетерогенного катализатора жидкофазного окисления органических соединений водными растворами пероксида водорода // Тез. докл. VI Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Новосибирск, 2008. Т. 1. С. 253.
13. Овчаров А.А., Данов С.М., Сулимов А.В. Влияние условий получения силикалита титана на его каталитическую активность в процессе эпоксидирования пропилена пероксидом водорода в среде изопропанола // Тез. докл. VII Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки 2008». Нижний Новгород, 2008. С. 225-226.
14. Овчаров А.А., Данов С.М., Сулимов А.В. Исследование влияния природы среды на процесс эпоксидирования пропилена // Тез. докл. XII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2008». Волгоград, 2008. С. 102.

15. Данов С. М., Сулимов А.В., Федосов А.Е., Овчаров А.А. Оптимизация технологических схем получения оксида пропилена и метилэтилкетона // Тез. докл. XXI – Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях». Саратов, 2008. Т. 6. С. 86-87.

16. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Ovcharova A.V. The mechanism reactions of the epoxidation of propylene and allyl chloride with titanium silicalite // VIII international conference mechanisms of catalytic reactions. Novosibirsk, 2009. Vol. 2. P. 120.

17. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Влияние условий получения силикалита титана на его каталитическую активность в процессе эпоксицирования пропилена пероксидом водорода в среде метанола // Тез. докл. 14-ая Нижегородская сессия молодых ученых, Естественнонаучные дисциплины. Нижний Новгород, 2009. С. 93-94.

18. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Современное состояние производства оксида пропилена и перспективы его совершенствования // Тез. докл. V Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии. Москва: РХТУ Д.И. Менделеева, 2009. Т. 23. № 6 (99). С. 45-47.

19. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Рябова Т.А. Исследование процесса эпоксицирования пропилена в присутствии добавок неорганических солей // Тез. докл. IX – Международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт Петербург, 2010. Т. 1. С. 300-301.

22. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A. Modelling kinetics of process liquid-phase epoxidation of propylene in medium of isopropanol // XIX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-19. Vienna, Austria, 2010. P. 243-244.

21. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Рябова Т.А., Овчарова А.В. Реакционная способность олефинов в процессах жидкофазного эпоксицирования // Тез. докл. XIII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2010». Иваново-Суздаль, 2010. С. 176.

22. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Рябова Т.А. Разработка комбинированной технологии получения оксида пропилена // Тез. докл. Международная молодежная научная конференция по естественнонаучным и техническим дисциплинам «Научному прогрессу – творчество молодых». Йошкар-Ола, 2010. Ч. 1. С. 148-150.

23. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В. Катализатор эпоксицирования олефинов // Тез. докл. Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Новосибирск, 2011. Т. 2. С. 130.

24. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В. Технологические аспекты приготовления катализаторов для процессов эпоксицирования олефинов // Тез. докл. 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011. Т. 3. С. 64.

25. Овчаров А.А., Данов С.М., Сулимов А.В. Моделирование кинетики процесса эпоксицирования пропилена // Тез. докл. XXIV - Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях». Саратов, 2011. Т. 3. С. 81-82.

26. Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В. Кинетические закономерности процессов эпоксицирования олефинов в среде метилового спирта // Тез. докл. VII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. Т. 25. № 4. С. 39-41.