

На правах рукописи



Махин Максим Николаевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
СПИРТОВ**

Специальность 02.00.15 – кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2013

Работа выполнена в химико-технологической лаборатории научно-технического центра промышленных технологий Федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

Научный руководитель: кандидат химических наук
Занавескин Леонид Николаевич
руководитель НТЦ промышленных технологий – заведующий химико-технологической лабораторией

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Локтева Екатерина Сергеевна
ведущий научный сотрудник кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

кандидат химических наук, доцент
Вержичинская Светлана Владимировна
доцент кафедры химической технологии углеродных материалов факультета нефтегазохимии и химии полимерных материалов РХТУ имени Д.И. Менделеева

Ведущая организация: Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Защита состоится 6 декабря 2013 года в 12:00 на заседании диссертационного совета Д.212.204.02 при РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал (ауд. 443).

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

Автореферат разослан « » ноября 2013 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д.212.204.02



Староверов Д.В.

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. В настоящее время процессы жидкофазного гидрохлорирования спиртов находят широкое применение в промышленности. Таким образом, например, получают хлористый метил, потребление которого составляет более 1 млн. тонн в год. Гидрохлорирование глицерина является одной из стадий получения эпихлоргидрина. Также эта технология позволяет получать и другие оксираны, например, окись пропилена из пропиленгликоля. Хлоргидрины пентаэритрита как промежуточные продукты применяются в полимерной промышленности, например, для получения пентапласта. До недавнего времени широко использовался хлористый этил, получаемый гидрохлорированием этанола, для производства тетраэтилсвинца, однако сейчас спрос на него упал. Также некоторые высшие хлоралканы сейчас получают гидрохлорированием соответствующих спиртов.

В начале XX века были проведены фундаментальные исследования по гидрогалогенированию спиртов, которые позволили определить основные закономерности протекания процесса. Во многих работах отмечалось влияние концентрации воды на кинетику реакций, и присутствие даже небольшого ее количества в реакционной среде приводило к заметному уменьшению скорости реакций. При этом представленные до настоящего времени в литературе кинетические уравнения реакций гидрохлорирования спиртов не содержали концентрации воды и, следовательно, не могли учесть это влияние. Однако очевидно, что, поскольку вода является продуктом реакции гидрохлорирования спиртов, а также может быть введена в систему с реагентами, необходимо учитывать ее влияние на скорость реакций. Впервые это было сделано при исследовании кинетики гидрохлорирования глицерина и показано, что влияние воды обусловлено ее высокой сольватирующей способностью. Теоретически, эффект сольватации реагентов водой должен оказывать влияние на реакции гидрохлорирования всех спиртов. Поэтому изучение физико-химических основ жидкофазного гидрохлорирования спиртов, в частности, влияния концентрации

воды на скорость реакций, и определение кинетических уравнений, позволяющих учесть это влияние и подтверждающих сделанное предположение о роли воды в реакционной среде, является актуальным.

В работе были использованы простейшие одноатомные спирты, такие как метанол и этанол, а также пропиленгликоль, кинетика гидрохлорирования которого позволит оптимизировать одну из стадий перспективной технологии получения окиси пропилена из возобновляемого растительного сырья.

Цель работы. Установление физико-химических особенностей процесса гидрохлорирования спиртов на примере метанола, этанола и пропиленгликоля и разработка на этой основе принципиальной технологической схемы синтеза окиси пропилена из пропиленгликоля.

Задачи исследования.

- Выявление физико-химических причин влияния концентрации воды на скорость реакций гидрохлорирования спиртов.
- Определение особенностей кинетики реакций гидрохлорирования метанола, этанола и пропиленгликоля (без катализатора и в присутствии уксусной кислоты).
- Определение физико-химических факторов, оптимизирующих условия процесса получения окиси пропилена из пропиленгликоля.
- Разработка принципиальной технологической схемы процесса получения окиси пропилена из пропиленгликоля.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием стандартных, апробированных в лабораторных и промышленных условиях, методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

На защиту выносятся результаты экспериментальных исследований реакций жидкофазного гидрохлорирования метанола, этанола и пропиленгликоля (без катализатора и в присутствии уксусной кислоты), а также определенные на основе изучения гидрохлорирования пропиленгликоля

оптимальные условия проведения процесса получения окиси пропилена и принципиальную технологическую схему его реализации.

Научная новизна.

Впервые предложена кинетическая модель, позволяющая учитывать влияние концентрации воды на скорость реакций гидрохлорирования спиртов, и определены вид и параметры кинетических уравнений реакций гидрохлорирования метанола, этанола и пропиленгликоля.

Практическая значимость работы.

- Разработана кинетическая модель процесса гидрохлорирования пропиленгликоля при катализе уксусной кислотой.
- Определены оптимальные условия процесса гидрохлорирования пропиленгликоля при катализе уксусной кислотой.
- Разработана технологическая схема получения окиси пропилена из пропиленгликоля. Проведен расчет материального баланса и определены расходные коэффициенты сырья и материалов.
- Разработаны и выданы исходные данные для проектирования производства окиси пропилена мощностью 50000 тонн в год для Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» (государственный контракт № Н.46.45.90.11.1133 от 12 апреля 2011 г.).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011 г.), XIV международной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии-2012" (г. Тула, 2012 г.). Получен сертификат финалиста Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки (г. Казань, 2011 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликована 1 статья в рецензируемом научном журнале, рекомендованном ВАК, и тезисы 2-х докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 101 странице и включает 26 рисунков и 9 таблиц. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературных источников, включающего 107 ссылок.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость работы, даны основные положения, вынесенные на защиту.

В первой главе дан анализ опубликованной научно-технической информации о процессах гидрохлорирования спиртов и кинетических закономерностях протекания этих реакций. На основании проведенного анализа литературы сформулированы цель и задачи научного исследования.

Во второй главе приводится описание лабораторных установок, методики проведения экспериментов, а также методики анализа и обработки экспериментальных данных.

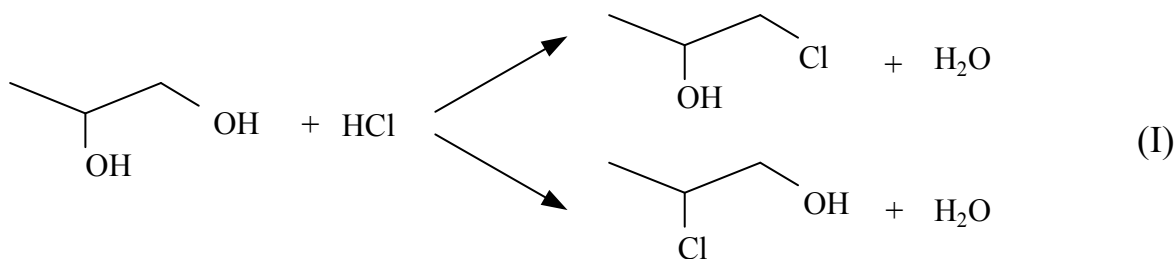
Эксперименты проводились в реакторе смешения. Определение соляной и карбоновой кислот проводилось кондуктометрическим титрованием или титрованием в присутствии индикатора фенолфталеина. Органические продукты анализировали методом газожидкостной хроматографии.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований по изучению кинетики реакций гидрохлорирования метанола, этанола и пропиленгликоля (без катализатора и в присутствии уксусной кислоты).

В четвертой главе приводится обсуждение полученных результатов.

Кинетика реакции гидрохлорирования пропиленгликоля

Одной из стадий новой перспективной технологии получения окиси пропилена из возобновляемого растительного сырья является гидрохлорирование пропиленгликоля. При этом образуются два изомера – α - и β -пропиленхлоргидрины (I).



Одной из важнейших задач при разработке этой технологии было изучение кинетики реакции гидрохлорирования пропиленгликоля, данные о которой отсутствуют в научной литературе. При этом отмечается, что гидрохлорирование гликолей протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_{N2} и может быть описано кинетическим уравнением:

$$w = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2} \cdot C_{\text{HCl}} \quad (1)$$

Однако анализ результатов экспериментов, проведенных при температуре 100 °С в широком диапазоне изменения концентраций реагирующих веществ (таблица 1), показывает, что рассчитанная величина константы скорости изменяется с изменением концентрации воды в реакционной смеси.

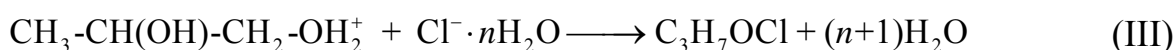
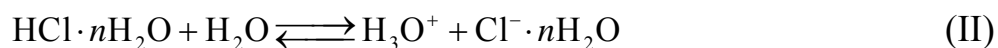
Таблица 1. Результаты экспериментов по изучению реакции гидрохлорирования пропиленгликоля при температуре 100 °С

№	С, моль/л					$w \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹		$k \cdot 10^6$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	
	C ₃ H ₈ O ₂	HCl	H ₂ O	α-C ₃ H ₇ OCl	β-C ₃ H ₇ OCl	α-C ₃ H ₇ OCl	β-C ₃ H ₇ OCl	α-C ₃ H ₇ OCl	β-C ₃ H ₇ OCl
1	9,56	3,07	1,65	0,69	1,04	8,09	11,45	2,76	3,90
2	9,78	3,39	3,49	0,29	0,75	3,67	9,49	1,11	2,86
3	8,38	4,30	9,92	0,12	0,70	1,15	6,78	0,32	1,88
4	8,01	4,50	12,50	0,07	0,47	0,88	6,09	0,24	1,69
5	4,92	6,41	24,90	0,04	0,34	0,48	4,30	0,15	1,36

Проблема торможения реакции водой отмечается во многих работах, посвященных гидрохлорированию спиртов. Более того, влияние реакционной среды на скорость протекающих в ней реакций не вызывает сомнения. Поэтому было сделано предположение, что причиной негативного влияния увеличения концентрации воды на скорость реакции является высокая сольватирующая способность молекул воды. При гидрохлорировании пропиленгликоля преимущественной сольватации будут подвергаться ионы водорода и хлора,

образующиеся при диссоциации молекулы хлористого водорода. Это объясняется тем, что они гораздо меньше по размерам, чем органические молекулы, и несут на себе целый заряд. Это также подтверждается данными о тепловых эффектах растворения пропиленгликоля и хлористого водорода в воде, которые составляют в зависимости от концентрации 0,5-0,8 кДж/моль и 26-75 кДж/моль соответственно.

В соответствии с механизмом S_{N2} лимитирующей стадией гидрохлорирования пропиленгликоля является атака гидратированным по реакции (II) анионом хлора протонированной молекулы пропиленгликоля (III).



Наличие сольватной оболочки у аниона хлора и количество входящих в нее молекул воды оказывают решающее влияние на скорость процесса. Чем выше концентрация воды в реакционной смеси, тем больше ее молекул взаимодействует с анионом хлора и тем прочнее его гидратная оболочка, следовательно, выше энергия активации и ниже скорость реакции.

Анионы хлора, гидратированные одной, двумя, тремя и более молекулами воды – различные нуклеофильные агенты. Для реакции каждого из них с пропиленгликолем будет своя константа скорости. Присоединение первых нескольких молекул воды сопровождается резким изменением нуклеофильности аниона хлора и уменьшением его реакционной способности из-за образования прочной гидратной оболочки и перераспределения заряда по ней. По мере насыщения координатной сферы Cl^- этот эффект выравнивается и достигает некоторого предельного значения при достаточно большом разбавлении.

Для описания процесса нами был введен коэффициент γ , который характеризует степень гидратации аниона хлора и представляет собой отношение концентрации воды к концентрации хлористого водорода:

$$\gamma = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{HCl}}} \quad (2)$$

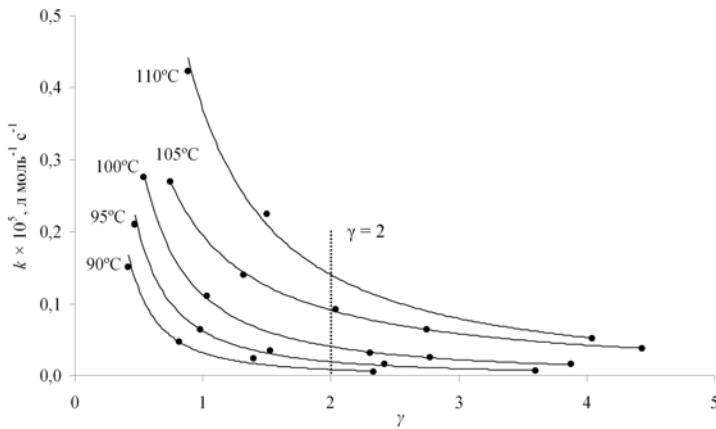


Рисунок 1. Зависимость константы скорости реакции образования $\alpha\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCl}$ от коэффициента γ в интервале температур 90-110°C.

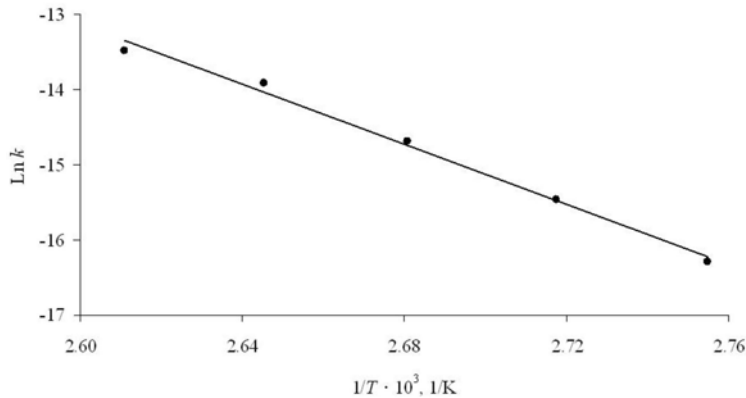


Рисунок 2. Линейаризация уравнения Аррениуса (реакция образования $\alpha\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCl}$). $\gamma = 2$.

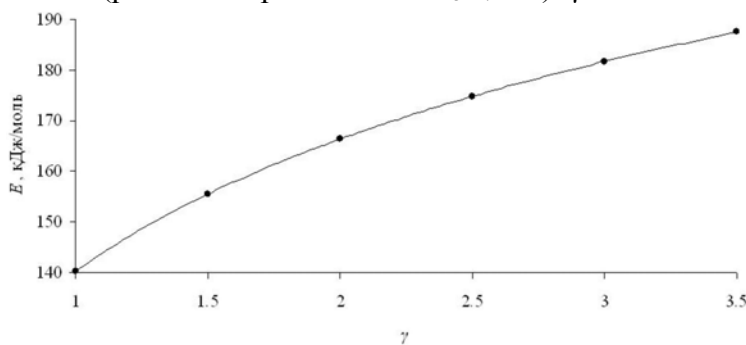


Рисунок 3. Зависимость энергии активации от коэффициента γ (реакция образования $\alpha\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCl}$).

На основании сделанных предположений рассмотрена зависимость рассчитанной по уравнению (1) константы скорости реакции образования α -пропиленхлоргидрина от величины коэффициента γ (рисунок 1). Полученные таким образом константы скорости при постоянном значении γ описываются уравнением Аррениуса. Типичный пример при величине $\gamma = 2$ представлен на рисунке 2. Математическая обработка представленных на рисунке 2 данных позволила определить наблюдаемую энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Кинетическое уравнение реакции образования α -пропиленхлоргидрина при $\gamma = 2$ имеет следующий вид:

$$w = 7,89 \cdot 10^{16} \cdot e^{-\frac{166400}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2} \cdot C_{\text{HCl}}, [\text{МОЛЬ} \cdot \text{Л}^{-1} \cdot \text{С}^{-1}] \quad (3)$$

Аналогичная обработка экспериментальных данных в интервале изменения γ от 1 до 3,5 показала, что с увеличением степени гидратации

хлористого водорода наблюдается не только уменьшение величины константы скорости, но и заметный рост наблюдаемой энергии активации (рисунок 3), который описывается следующим уравнением:

$$E = 140200 + 37760 \cdot \ln \gamma, [\text{Дж/моль}] \quad (4)$$

Изменение предэкспоненциального множителя описывается уравнением:

$$k_0 = 4,76 \cdot 10^{13} \cdot \gamma^{10,70}, [\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \quad (5)$$

Таким образом, реакция образования α - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCl}$ в изученном интервале температур и концентраций может быть описана кинетическим уравнением:

$$w_{\alpha\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCl}} = 4,76 \cdot 10^{13} \cdot \gamma^{10,70} \cdot e^{-\frac{140200+37760 \cdot \ln \gamma}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2} \cdot C_{\text{HCl}}, [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \quad (6)$$

Аналогичным способом было определено кинетическое уравнение реакции образования β -пропиленхлоргидрина:

$$w_{\beta\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCl}} = 1,27 \cdot 10^6 \cdot \gamma^{2,67} \cdot e^{-\frac{83160+9880 \cdot \ln \gamma}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2} \cdot C_{\text{HCl}}, [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \quad (7)$$

Кинетика реакции каталитического гидрохлорирования пропиленгликоля

Эксперименты по исследованию кинетики гидрохлорирования пропиленгликоля показали, что без катализатора реакция протекает слишком медленно для промышленной реализации процесса. Из литературных данных известно, что наилучшим катализатором гидрохлорирования гликолей является уксусная кислота и в общем виде скорость реакции описывается уравнением:

$$w = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}} \cdot C_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2} \cdot C_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (8)$$

С учетом описанного выше влияния гидратации на скорость реакций было определено, что константа скорости реакции каталитического образования пропиленхлоргидринов также изменяется с изменением степени гидратации хлористого водорода (рисунок 4).

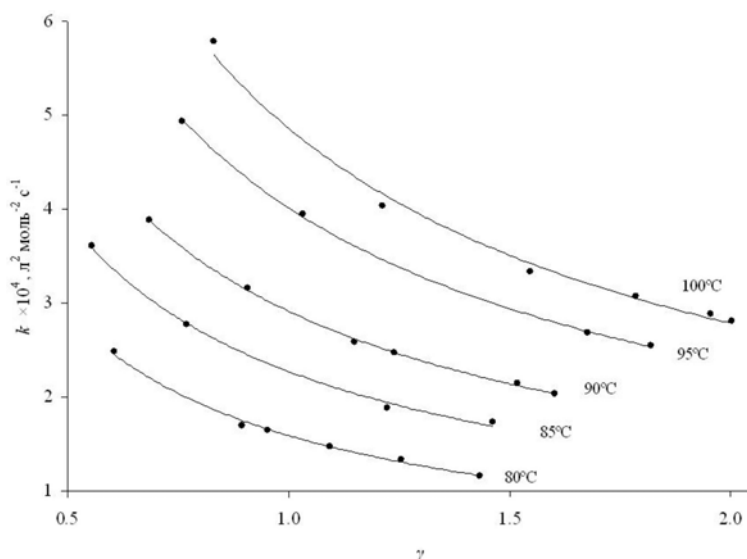


Рисунок 4. Зависимость константы скорости реакции образования α - C_3H_7OCl от коэффициента γ в присутствии уксусной кислоты в интервале температур от 80 до 100°C.

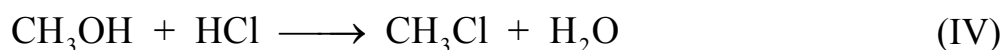
$$w_{\alpha-C_3H_7OCl} = 1,98 \cdot 10^5 \cdot \gamma^{0,18} \cdot e^{-\frac{61360+2940 \cdot \ln \gamma}{R \cdot T}} \cdot C_{C_3H_8O_2} \cdot C_{HCl} \cdot C_{CH_3COOH}, [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \quad (9)$$

$$w_{\beta-C_3H_7OCl} = 1,35 \cdot 10^5 \cdot \gamma^{4,62} \cdot e^{-\frac{65280+16150 \cdot \ln \gamma}{R \cdot T}} \cdot C_{C_3H_8O_2} \cdot C_{HCl} \cdot C_{CH_3COOH}, [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \quad (10)$$

Полученные результаты о влиянии воды на скорость реакции гидрохлорирования пропиленгликоля доказывают предположение о существенном вкладе эффекта сольватации в энергетику этих реакций. Однако для подтверждения этой теории необходимо аналогичным образом изучить кинетику реакций гидрохлорирования других спиртов, например, метанола и этанола.

Кинетика реакции гидрохлорирования метанола

Реакция гидрохлорирования метанола (IV) протекает по механизму S_{N2} и может быть описана кинетическим уравнением (10).



$$w_{CH_3Cl} = k \cdot C_{CH_3OH} \cdot C_{HCl} \quad (11)$$

Как и в случае реакции с пропиленгликолем сольватации преимущественно подвергается хлористый водород.

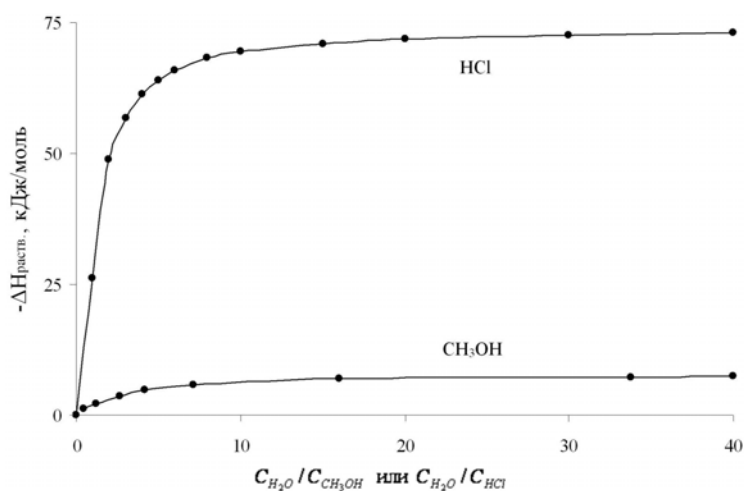


Рисунок 5. Зависимость теплот растворения метанола и хлористого водорода в воде от их концентраций.

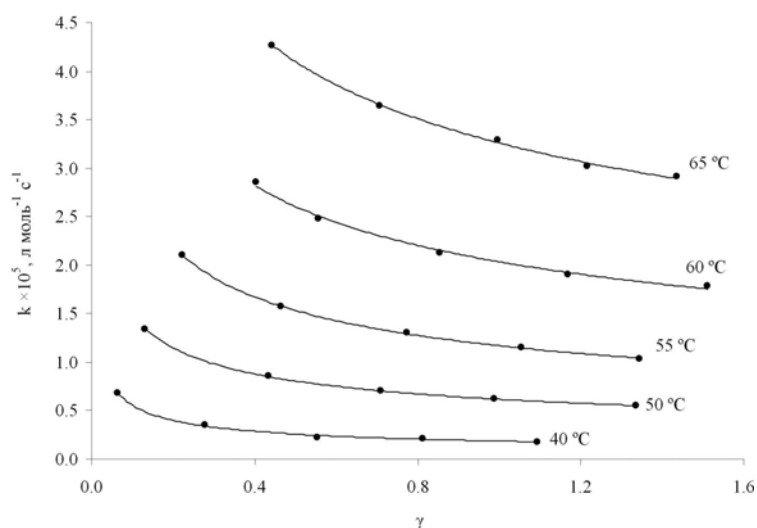


Рисунок 6. Зависимость константы скорости реакции образования хлористого метила от коэффициента γ в интервале температур от 40 до 65°C.

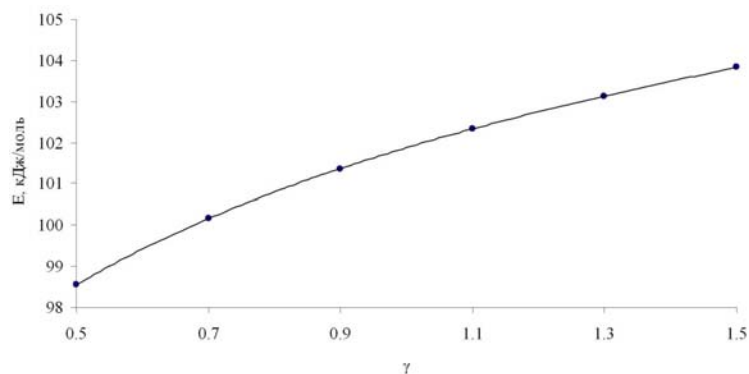


Рисунок 7. Зависимость энергии активации реакции образования хлористого метила от коэффициента γ .

Это подтверждают данные теплот растворения метанола и хлористого водорода в воде (рисунок 5).

Для определения кинетики реакции жидкофазного гидрохлорирования метанола были проведены эксперименты в интервале температуры от 40 до 65°C с изменением концентрации воды от 0,5 до 13 моль/л, что соответствует изменению коэффициента γ от 0,5 до 1,5. С помощью полученных значений скоростей образования хлористого метила и концентраций реагентов в реакционной массе, по уравнению (11) были рассчитаны константы скорости реакции образования хлористого метила и определена их зависимость от величины коэффициента γ (рисунок 6).

Обработка полученных экспериментальных данных по используемой ранее методике показала, что энергия активации реакции образования хлористого метила также зависит от

степени гидратации хлористого водорода (рисунок 7) и описывается следующим уравнением:

$$E = 101850 + 4800 \cdot \ln \gamma, \text{ [Дж/моль]} \quad (12)$$

В свою очередь, уравнение скорости реакции образования хлористого метила в изученном интервале температур и концентраций описывается уравнением:

$$w_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 1,89 \cdot 10^{10} \cdot \gamma^{1,38} \cdot e^{-\frac{101850+4800 \cdot \ln \gamma}{RT}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot C_{\text{HCl}}, \text{ [моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \quad (13)$$

Для получения хлористого метила в промышленности используется соляная кислота вместо газообразного хлористого водорода. Коэффициент γ в таком случае будет изменяться в интервале от 5 до 10 в зависимости от концентрации соляной кислоты. Результаты экспериментов по гидрохлорированию метанола соляной кислотой с массовой концентрацией 20, 25 и 30% (опыты 1, 2 и 3 соответственно) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты экспериментов по гидрохлорированию метанола соляной кислотой при температуре 65°C.

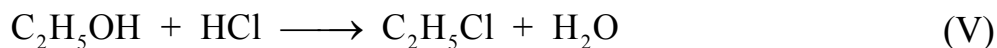
№	$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$, моль/л	$C_{\text{НСл}}$, моль/л	$C_{\text{H}_2\text{O}}$, моль/л	γ	$w_{\text{CH}_3\text{Cl, эксп}} \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$w_{\text{CH}_3\text{Cl, расч}} \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	4,64	4,43	39,74	8,97	3,39	3,44
2	5,56	5,24	36,60	6,99	5,22	5,29
3	6,44	5,98	33,61	5,62	7,40	7,51

Разница между значениями полученной экспериментально скоростью образования хлористого метила $w_{\text{CH}_3\text{Cl, эксп}}$ и рассчитанной с помощью полученных концентраций реагентов $w_{\text{CH}_3\text{Cl, расч}}$ не превышает 1,5%. Это позволяет сделать вывод, что уравнение 13 адекватно описывает кинетику гидрохлорирования метанола в любом интервале изменения концентрации воды, который может применяться в промышленности.

Кинетика реакции гидрохлорирования этанола

Определение кинетики реакции гидрохлорирования этанола (V) проводилось по методике, аналогичной исследованию кинетики гидрохлорирования метанола. Эксперименты проводились в интервале

температуры от 60 до 80 °С с изменением концентрации воды от 2,1 до 13,4 моль/л, что соответствует изменению коэффициента γ от 0,3 до 2,0.



$$w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = k \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot C_{\text{HCl}} \quad (14)$$

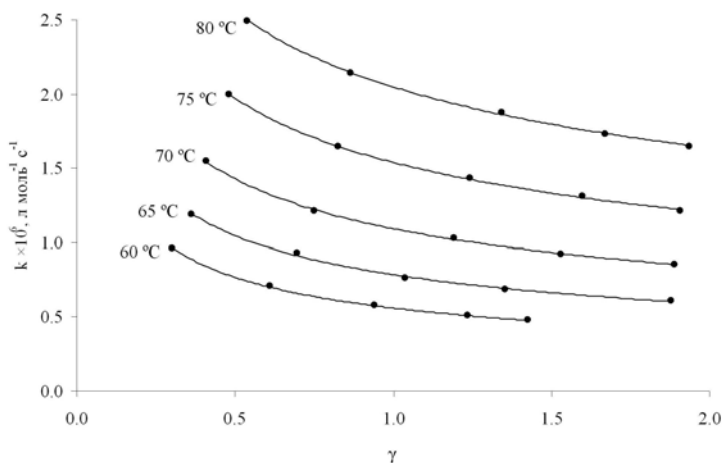


Рисунок 8. Зависимость константы скорости реакции образования хлористого этила от коэффициента γ в интервале температур 60-80°С.

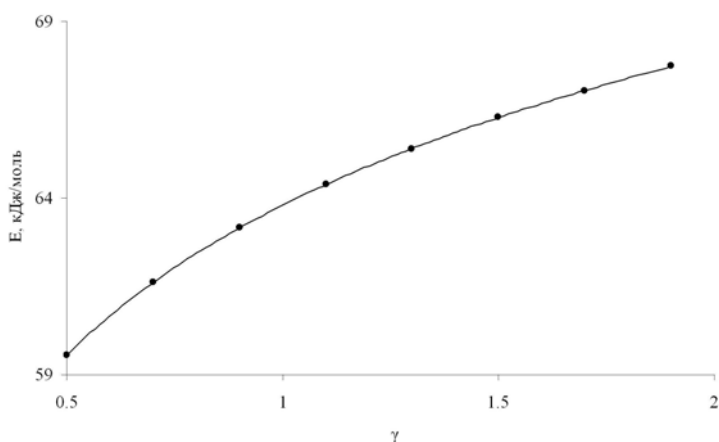


Рисунок 9. Зависимость энергии активации реакции образования хлористого этила от коэффициента γ .

$$E = 63800 + 6120 \cdot \ln \gamma, \text{ [Дж/моль]} \quad (15)$$

$$w_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = 5,70 \cdot 10^3 \cdot \gamma^{1,76} \cdot e^{-\frac{63800+6120 \cdot \ln \gamma}{RT}} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot C_{\text{HCl}}, \text{ [моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] \quad (16)$$

Полученные кинетические уравнения реакций гидрохлорирования пропиленгликоля, метанола и этанола носят эмпирический характер и справедливы в изученных интервалах изменения температуры и концентраций

Зависимости констант скоростей реакции образования хлористого этила, рассчитанных по уравнению (14), от величины коэффициента γ представлены на рисунке 8.

Как и ожидалось, наблюдаемая энергия активации реакции образования хлористого этила зависит от степени сольватации аниона хлора (рисунок 9) и описывается уравнением 15.

В свою очередь, скорость реакции образования хлористого этила в изученном интервале температур и концентраций описывается уравнением 16.

реагентов. Выбранные диапазоны изменения коэффициента γ определялись тем, что именно в них и протекают процессы гидрохлорирования использованных спиртов. Погрешность определения констант скоростей реакций во всех экспериментах не превышала 3 %.

Как и предполагалось, самую высокую скорость гидрохлорирования имеет метанол. При гидрохлорировании пропиленгликоля без катализатора наблюдается преимущественное образование β -пропиленхлоргидрина благодаря большей полярности связи вторичного атома углерода с гидроксильной группой. При этом с ростом коэффициента γ селективность по β -изомеру растет, а с ростом температуры падает.

При проведении процесса с использованием катализатора селективность изменяется – образуется преимущественно α -пропиленхлоргидрин. Каталитическое действие уксусной кислоты заключается в образовании эфиров с пропиленгликолем, ацето-группа которых легче замещается на атом хлора, чем исходная гидроксильная группа. Реакция этерификации легче протекает для первичных спиртов, чем для вторичных. Поэтому α -эфира больше, а соответственно, больше и α -пропиленхлоргидрина. Селективность образования α -пропиленхлоргидрина при каталитическом гидрохлорировании пропиленгликоля увеличивается с ростом коэффициента γ и не зависит от изменения температуры.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают предположение, что эффект сольватации оказывает значительное влияние на скорость жидкофазного гидрохлорирования всех спиртов.

Полученная кинетическая модель гидрохлорирования пропиленгликоля позволила определить оптимальные условия синтеза пропиленхлоргидринов и на их основе разработать принципиальную технологическую схему получения окиси пропилена.

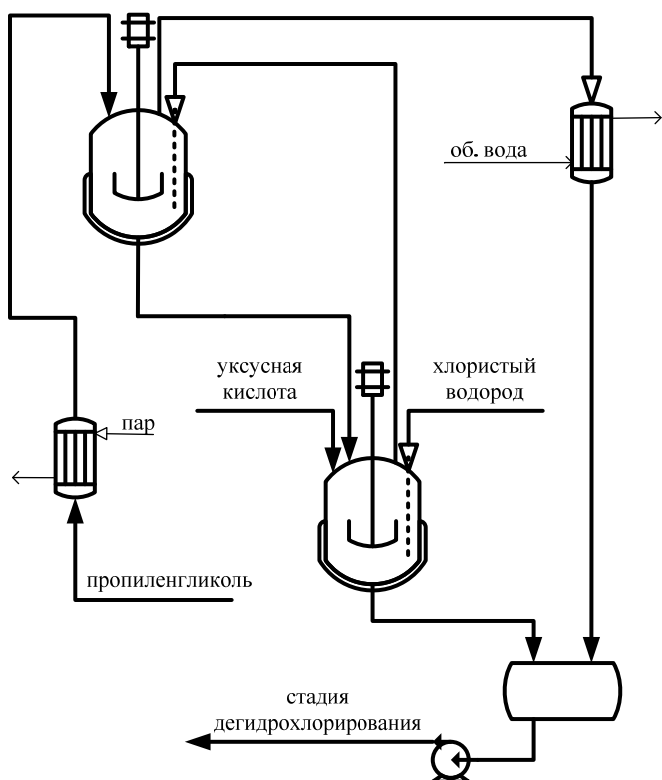


Рисунок 10. Принципиальная технологическая схема реакционного узла гидрохлорирования пропиленгликоля.

Были рассчитаны материальный баланс для производительности 50 тыс. тонн в год по окиси пропилена и расходные коэффициенты сырья и материалов. Реакционный узел получения пропиленхлоргидринов представлен на рисунке 10.

Гидрохлорирование пропиленгликоля осуществляется непрерывно в каскаде реакторов смешения. Процесс проводится при температуре 105-110°C, обеспечивающей кипение реакционной массы. Газообразный

хлористый водород и пропиленгликоль подаются противотоком. Количество катализатора (уксусной кислоты) составляет 3 % масс. от подачи пропиленгликоля.

Выводы.

1. Изучены кинетические закономерности реакций некаталитического и каталитического гидрохлорирования пропиленгликоля до пропиленхлоргидринов. Определены вид кинетических уравнений, наблюдаемые энергии активации, предэкспоненциальные множители и эмпирические коэффициенты.
2. Изучены кинетические закономерности реакции гидрохлорирования метанола. Определены вид кинетического уравнения, наблюдаемая энергия активации, предэкспоненциальный множитель и эмпирические коэффициенты.

3. Изучены кинетические закономерности реакции гидрохлорирования этанола. Определены вид кинетического уравнения, наблюдаемая энергия активации, предэкспоненциальный множитель и эмпирические коэффициенты.
4. Выявлены физико-химические причины и предложен механизм влияния воды на скорость реакций гидрохлорирования спиртов.
5. На основании изученных кинетических закономерностей реакций некаталитического и каталитического гидрохлорирования пропиленгликоля определены оптимальные условия проведения процесса и разработана принципиальная технологическая схема получения окиси пропилена из пропиленгликоля через пропиленхлоргидрины. Проведен расчет материального баланса, определены расходные коэффициенты сырья и материалов.
6. Разработаны и выданы исходные данные для проектирования промышленного производства окиси пропилена из пропиленгликоля мощностью 50000 тонн в год для Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» (государственный контракт № Н.46.45.90.11.1133 от 12 апреля 2011 г.).

Публикации по теме диссертации.

1. Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Кинетика гидрохлорирования пропиленгликоля // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 25-30 сентября 2011 г.). В 4-х т. Т. 3: тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011, с. 474.
2. Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Исследование процесса получения окиси пропилена из пропиленгликоля // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки: сборник аннотаций научных работ финалистов конкурса. Т. II / М-во образ. и науки России, Казан нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2011, с. 57.

3. Махин М.Н., Занавескин Л.Н. Роль катализатора в процессе гидрохлорирования пропиленгликоля // Сборник тезисов. XIV Международная научно-техническая конференция "Научное химические технологии-2012" (г. Тула, 21-25 мая 2012 г.). Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова. – М.: Издательство МИТХТ, 2012, с. 75.
4. Махин М.Н., Занавескин Л.Н., Дмитриев Г.С. Кинетика реакции гидрохлорирования пропиленгликоля // Кинетика и катализ, 2013, т. 54, № 6, с. 707-710.