

На правах рукописи



СИТМУРАТОВ ТУЛКИНБЕК САБИРБАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА НА ОСНОВЕ
МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА И ВЫСОКОКИПЯЩИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ**

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Петухов Александр Александрович

Официальные оппоненты: **Кошель Георгий Николаевич**,
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет», кафедра "Общая и физическая химия", профессор
Прочухан Константин Юрьевич,
доктор технических наук, ООО «Газпромнефть-Технологические партнёрства», лаборатория методов увеличения нефтеотдачи (Блок технологического развития), руководитель направления

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»

Защита состоится «2» марта 2022 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=382145>.

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, КНИТУ, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.080.01 и по e-mail: upak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан «___» декабря 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень ее разработанности

Стирол является одним из важнейших продуктов химической промышленности. Он широко применяется для получения полистирола, термоэластопластов и синтетических каучуков, различных лакокрасочных композиций.

Промышленное производство стирола методом дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) освоено впервые в России в 1982 году на заводе совместного получения оксида пропилена и стирола ПАО «Нижекамскнефтехим». Получение совокупного продукта делает этот процесс экономически выгодным в сравнении с отдельными процессами получения оксида пропилена и стирола. Однако в ходе освоения процесса в ПАО «Нижекамскнефтехим» выявлен ряд существенных недостатков, связанных с ужесточением экономических и экологических требований. Кроме того, практически на всех участках этого производства происходит образование побочных продуктов, в том числе так называемых высококипящих остатков (ВКО). Присутствие ВКО в технологических потоках отрицательно влияет на качество целевых продуктов, поэтому их отделяют ректификацией практически нацело в виде отдельной фракции, утилизация которой также сопряжена с многочисленными проблемами. Особенно нежелательно присутствие ВКО в исходной фракции МФК на стадии ее дегидратации, так как ВКО приводят к снижению активности и избирательности катализатора и ухудшают технико-экономические показатели процесса в целом.

В связи с этим одной из первостепенных задач, требующих своего оперативного решения, стала разработка технологических приемов, позволяющих уменьшить влияние фракции ВКО на технико-экономические показатели освоенной промышленностью технологии совместного получения стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом.

Гипотезой исследования является возможность получения дополнительных количеств стирола за счет использования высококипящих ароматических эфиров, образующихся в качестве высококипящих компонентов (ВКК) в действующем производстве совместного получения стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом, в качестве сырья, снижающего расход МФК на производстве стирола.

Целью работы является разработка технологических основ процесса получения стирола путем каталитической жидкофазной дегидратации смесового сырья на основе метилфенилкарбинольной фракции и высококипящих ароматических эфиров, являющихся побочными продуктами процесса совместного получения оксида пропилена и стирола.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить качественный и количественный состав высококипящих остатков, образующихся на стадии парофазной дегидратации метилфенилкарбинола в присутствии катализатора γ -оксида алюминия.

2. Оценить возможность эффективного разложения шихты, состоящей из фракций МФК и ВКО в стирол с использованием кислотных катализаторов.

3. Подобрать оптимальные условия проведения жидкофазного процесса разложения фракций ВКО в стирол.

4. Разработать принципиальную схему совместной переработки МФК и ВКО в стирол.

5. Провести технико-экономические расчеты разработанного процесса дегидратации смеси, состоящей из фракций МФК и ВКО.

Научная новизна работы.

Выявлены закономерности жидкофазной дегидратации простых и сложных эфиров метилфенилкарбинола (1-фенилэтанола) в стирол в присутствии каталитической системы на основе сульфаминовой кислоты, основания Манниха и ароматического растворителя, в качестве которого используется метилфенилкарбинол.

Установлено наличие и определено количественное содержание простых и сложных эфиров метилфенилкарбинола (1-фенилэтанола) в составе высококипящих остатков, образующихся на узлах разделения в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола, с использованием метода хромато-масс-спектрометрии.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Определены условия, позволяющие получить стирол с выходом не менее 95 % мас. переработкой смеси высококипящих простых и сложных ароматических эфиров и МФК. Предложенный способ совместной переработки ВКО и МФК позволяет увеличить выход стирола на ~20 % мас., а также уменьшить количество отходов, не находящих квалифицированное применение.

Показано, что осуществление процесса дегидратации смеси высококипящих простых и сложных ароматических эфиров и МФК в присутствии острого пара, взятого в массовом соотношении острый пар:шихта не менее 0,45:1,0, обеспечивает более полное извлечение стирола из реакционной зоны при более низких температурах с содержанием его в дистилляте не менее 95 % мас.

Разработана принципиальная схема совместной переработки МФК и ВКО в стирол и рассчитан материальный баланс процесса с помощью программы моделирования технологических процессов «Аспен Хайсис 10».

Методология и методы исследования.

Методология включала выбор на основе литературных и патентных данных свойств катализаторов, свойств исходных веществ, интервалов температур и соотношений исходных соединений, длительности синтеза стирола из смеси фракций МФК и высококипящих эфиров.

В процессе выполнения диссертационного исследования использовались современные физико-химические аналитические и инструментальные методы анализа. Количественный и качественный состав исходной фракции МФК и фракции ВКО изучали с использованием метода хромато-масс-спектрометрии; выбор

оптимальной принципиальной технологической схемы процесса получения стирола осуществляли с использованием программы моделирования технологических процессов «Аспен Хайсис 10».

Технологические решения подтверждены результатами исследований, выполненных на укрупненной лабораторной установке непрерывного действия.

Положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности каталитической жидкофазной дегидратации простых и сложных эфиров метилфенилкарбинола (1-фенилэтанола) в стирол в присутствии каталитической системы на основе сульфаминовой кислоты, основания Манниха и растворителя. Научно-практические результаты процесса извлечения остаточного стирола из кубовых продуктов.

2. Принципиальная схема получения стирола из простых и сложных эфиров метилфенилкарбинола в жидкофазном процессе с использованием высокоэффективной каталитической системы на основе сульфаминовой кислоты, основания Манниха и ароматического растворителя метилфенилкарбинола.

Достоверность и обоснованность результатов.

Достоверность экспериментальных данных в проведенной работе обеспечена использованием независимых взаимодополняющих современных методов исследования; подтверждается воспроизводимостью, корреляцией, а также их согласованностью с известными литературными данными.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций по выполненной работе и написании диссертационной работы.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность коллективам завода СПС и НТЦ ПАО «Нижекамскнефтехим» за предоставленные образцы углеводородных фракций, коллективу кафедры ТСК ФГБОУ ВО «КНИТУ» за ценные советы при обсуждении результатов проведенных исследований.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Работа соответствует паспорту специальности ВАК 05.17.04 – технология органических веществ – п. 2 (в части: Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности), п. 5 (в части: Создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе), п. 7 (в части: Разработка новых подходов к созданию компактных технологий получения сложных органических соединений, базирующихся на сокращении числа стадий).

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: международной конференции «Инновационные решения инженерно-технологических проблем современного производства» (Узбекистан, г. Бухара, 2019); «Тенденции развития химии, нефтехимии и нефтепереработки» (г. Нижнекамск, 2015); международной конференции XXI Менделе-

евский съезд по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019), региональных фестивалей студенческой молодёжи «Человек. Гражданин. Ученый» (г. Чебоксары, 2015, 2017 и 2019) и ежегодных отчетных научных конференциях ФГБОУ ВО «КНИТУ» в период с 2014 г. по 2020 г.

Публикации. Основные результаты исследований и практической реализации изложены в 12 научных трудах, из них в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для размещения материалов диссертаций, 8 тезисах докладов.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения; изложена на 109 стр. машинописного текста, включает 18 таблиц, 31 рисунок и список использованных источников литературы в количестве 113.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулирована основная цель работы, изложены её научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе приведен обзор научной литературы, посвященный методам получения стирола и переработке высококипящих отходов этих производств. Рассмотрены процессы дегидратации спиртов в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов. Изложено состояние научных разработок по способам утилизации отходов производства стирола, получаемого жидкофазной дегидратацией МФК. Рассмотрен механизм дегидратации МФК, и приведено описание технологической схемы получения стирола жидкофазным способом в ПАО «Нижекамскнефтехим». На основании анализа имеющихся литературных данных поставлены задачи и намечены маршруты проводимых исследований.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ и вспомогательных материалов, а также методики проведения экспериментальных исследований и анализа реакционной массы.

В качестве исходного продукта для проведения исследования использовали фракцию, применяемую в качестве сырья для получения стирола, содержащую от 65 % мас. МФК. В качестве образцов, содержащих отходы производства, направляемые в настоящее время на утилизацию огневым методом, использовали фракции, образующиеся на стадии подготовки сырья для дегидратации, кубовые продукты выделения стирола и разделения тяжелой фракции эпоксида, ряд образцов гетерогенных катализаторов, используемых в промышленности. Анализ реакционной массы производился с помощью инструментальных методов физико-химического анализа, таких, как хроматография и хромато-масс-спектрометрия.

Предварительные исследования проводили на лабораторной установке непрерывного действия: в реакторе, который выполнен из термостойкого стекла или кварца и оборудован электрообогревом, регулятором температуры и дозирующими устройствами.

Исходные компоненты и продукты реакции исследовались методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Процесс оценивали по балансу расхода исходных компонентов и накопления в реакционной массе продуктов реакции. Исследования проводили с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов.

В третьей главе рассмотрены закономерности процесса дегидратации МФК и разложения ВКО в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов.

Предварительно были установлены основные технологические точки формирования ВКО, утилизация которых возможна с образованием возвратных потоков, содержащих этилбензол (ЭБ), ацетофенон (АЦФ), МФК, повторное использование которых позволит повысить производство целевого товарного продукта.

Проведены исследования по утилизации высококипящих отходов (ВКО) производства, образующихся на стадиях разделения «тяжелого» эпоксида, получения и выделения товарного стирола процесса совместного производства стирола и оксида пропилен гидропероксидным методом и утилизация которых осуществляется, в основном, огневым методом на производственной установке ограниченной мощности по количеству сжигаемых продуктов.

Установлены составы потоков, образующихся на стадиях разделения «тяжелого» эпоксида, подготовки сырья для дегидратации, выделения товарного стирола, поступающих в узел очистки сточных вод завода СПС и выходящих с узла сбора и формирования потока цеха огневого обезвреживания отходов второй нефтехимической зоны ПАО «Нижнекамскнефтехим».

В лабораторных условиях изучены варианты утилизации ВКО каталитическим разложением, влияние на ход процессов типа катализатора и его концентрации, температуры процесса, объемной скорости подачи реагентов. Каталитическое разложение проводилось с использованием гетерогенных и гомогенных катализаторов в интервале температур 150-300 °С. В качестве гетерогенного катализатора испытан γ - Al_2O_3 ; для получения гомогенных катализаторов были использованы: сульфаминовая, сульфаниловая и серная кислоты.

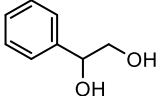
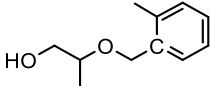
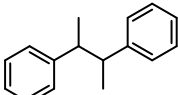
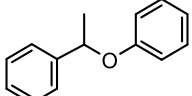
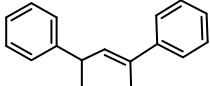
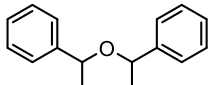
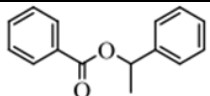
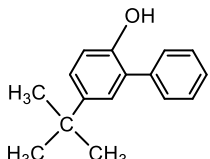
Изучение компонентного состава фракций МФК и ВКО

Установлен компонентный состав фракций ВКО, образующихся на узлах стадии выделения и дегидратации МФК. Показано, что эти фракции имеют практически одинаковый компонентный состав, причем количественные соотношения в них изменяются в зависимости от точки отбора пробы в пределах, указанных в табл. 1. Установлено, что основная часть ВКО содержит значительное количество простых и сложных эфиров ароматического ряда (табл. 2).

Таблица 1. Изменение состава фракций высококипящих компонентов, образующихся в процессе получения стирола парофазной дегидратацией МФК

Компонент	ЭБ	Стирол	Бензальдегид	АЦФ	МФК	ВКК
% мас.	0,01-27,0	0,0-6,0	0,1-2,0	0,2-26,0	1,5-36,0	35,0-91,0

Таблица 2. Состав фракций высококипящих компонентов, образующихся в процессе получения стирола парофазной дегидратацией МФК определенным методом хромато масс-спектрометрии

№ п/п	Наименование	Формула и мол. масса	Структурная формула	Содерж. %, мас.
1	1-Фенилэтиленгликоль	$C_8H_{10}O_2$, 138		1,83
2	2-(1- метилбензилокси)-пропанол-1	$C_{11}H_{16}O_2$, 180		3,45
3	2,3-Дифенилбутан	$C_{16}H_{18}$, 210		8,36
4	1-Фенилэтилфениловый эфир	$C_{14}H_{14}O$, 174		1,01
5	Транс 1,3-дифенил бутен-1	$C_{16}H_{16}$, 208		1,00
6	1,1'-Бифенил диэтиловый эфир	$C_{16}H_{18}O$, 226		76,00
7	1-Фенилэтил бензоат	$C_{15}H_{14}O_2$, 226		2,14
8	5-Гидрокси-3-трет-бутилфенил-1	$C_{16}H_{18}O$, 226		6,21
Итого				100

Парофазная дегидратация фракции МФК с увеличенным содержанием фракции ВКО

В табл. 3 представлены результаты исследований фракции МФК с увеличенным содержанием ВКО до 6,2 % мас.

Результаты хроматографического анализа показали, что конверсия МФК составляет 99,81 % мол. при селективности образования стирола, равной 103,6 % мол. и конверсии ВКО 80,81 % мол. через 1 ч работы непрерывно действующего реактора. При этом через 16 ч непрерывной работы конверсия МФК не изменилась, селективность образования стирола уменьшилась незначительно и составила 102,3 % мол., а конверсия ВКО значительно снизилась – до 60,6 %. Снижение активности связано с отложением кокса на катализаторе. На основании этих данных можно сделать вывод о необходимости подбора катализатора и условий успешной его работы.

Таблица 3. Состав катализата дегидратации МФК, полученного с использованием катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (температура 300 ± 10 °С, массовое соотношение МФК: $\text{H}_2\text{O} = 1:1$, подача МФК и H_2O по $45 \text{ см}^3/\text{ч}$, объем загруженного в реактор катализатора 100 см^3)

Время, ч	Состав углеводородного слоя, % мас.									
	Легкие	ΣX	Бензол	Толу- ол	ЭБ	Стирол	Бензаль- дегид	АЦФ	МФК	ВКК
Исх.	0,02	0,08	0,00	0,00	0,08	0,01	0,03	12,74	81,85	6,19
2	0,12	0,11	0,03	0,02	0,21	84,69	0,05	13,41	0,22	1,14
4	0,16	0,12	0,03	0,02	0,24	84,83	0,04	12,87	0,35	1,34
6	0,17	0,15	0,04	0,02	0,29	84,29	0,02	13,33	0,32	1,37
8	0,21	0,13	0,04	0,02	0,31	84,84	0,03	12,81	0,23	1,38
10	0,18	0,24	0,03	0,03	0,39	82,59	0,07	13,94	0,59	1,94
12	0,16	0,18	0,03	0,04	0,37	83,73	0,02	13,07	0,13	2,27
14	0,21	0,21	0,04	0,02	0,39	84,08	0,02	12,89	0,21	1,93
16	0,29	0,19	0,05	0,03	0,42	83,53	0,10	12,83	0,22	2,34
18	Не определяли				0,50	77,71	0,12	15,40	1,00	5,00
20	Не определяли				0,52	65,97	0,15	17,60	1,00	15,00

Из литературных данных известно, что одним из способов снижения коксообразования катализатора является разбавление растворителем. Поэтому в ходе дальнейших исследований было изучено влияние количества растворителя на активность катализатора в процессе дегидратации смеси фракций МФК и ВКО, а также величины пароразбавления, при этом в качестве растворителя использовали бензол (табл. 4).

Таблица 4. Влияние количества растворителя (бензола) на активность катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при разложении шихты, состоящей из фракций ВКО и МФК. Температура 290 °С, массовое соотношение водяной пар:шихта $1:1$, объемная скорость подачи фракции ВКО $0,4 \text{ ч}^{-1}$

Разбавление по- массе шихты бен- золом	Конверсия, %		Содержание в углеводородном слое реакционной массы, % мас.	
	ВКО	МФК	Стирол	АЦФ
Исх.	55,9	28,2	1,5	12,4
1:0	50,0	70,0	40,0	13,0
1:1	70,0	94,9	62,8	11,2
1:3	81,0	96,3	69,7	10,6
1:9	78,2	96,5	69,3	10,5

По результатам исследований, представленным в табл. 4, наблюдается наибольший выход стирола в случае разбавления шихты бензолом в соотношениях 1:3 и 1:9. В этих условиях конверсия ВКО и МФК составляла 78-96 %, а содержание стирола в углеводородном слое реакционной массы разложения находилась на уровне 69 % мас.

Однако в большинстве случаев разложения в присутствии гетерогенного катализатора уже через 16-20 ч непрерывной работы наблюдается быстрое снижение активности катализатора до уровня 40-50 % с избирательностью до 10 % мол. После каждой регенерации производительность катализатора уменьшалась в два раза. На основании результатов проведенных исследований принято решение о продолжении исследований в присутствии гомогенного катализатора.

Изучение возможности разложения компонентов фракции ВКО в жидкой фазе

По предварительным результатам идентификации химического состава методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что ВКО производства стирола методом парофазной дегидратации в значительной части содержит простые и сложные эфиры ароматических соединений (табл. 2). Согласно литературным данным предполагаемые реакции разложения ароматических эфиров в присутствии серной кислоты, представленные на рис. 1, дают основание полагать, что аналогичные реакции могут протекать и в присутствии других серосодержащих катализаторов.

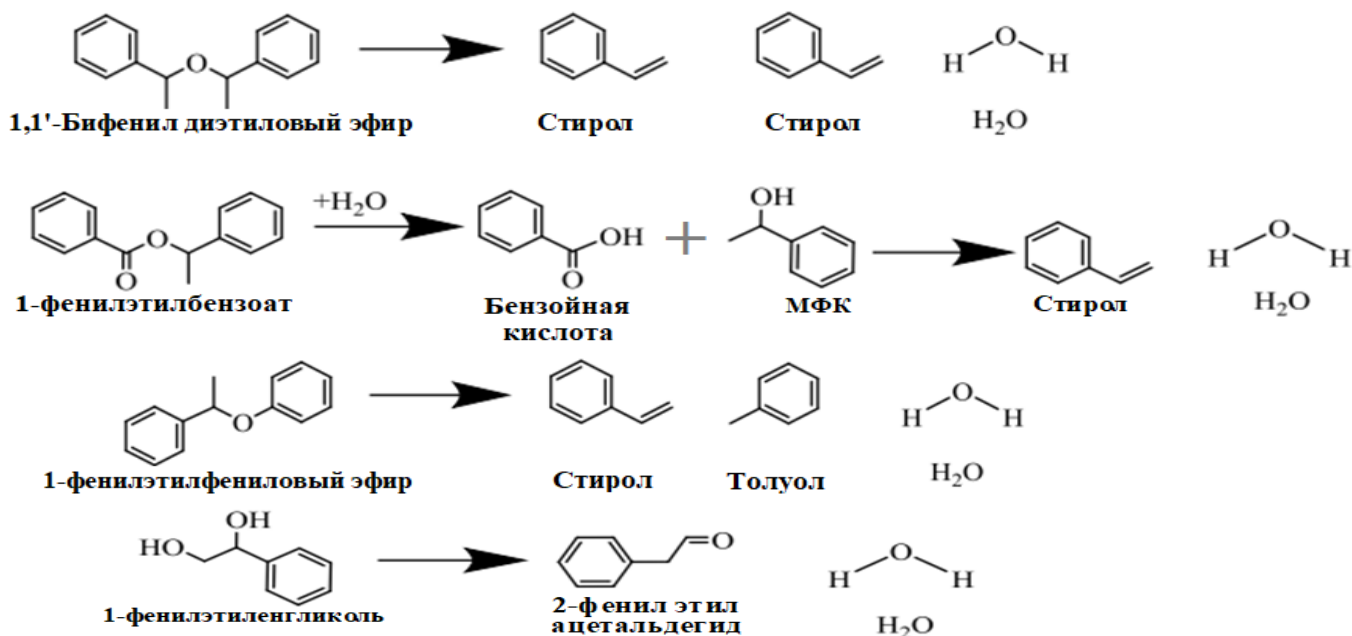


Рисунок 1. Возможные пути разложения высококипящих компонентов, содержащихся в фракции ВКО

Таким образом, как видно из рис.1, простые и сложные эфиры ароматического ряда, содержащиеся во фракции ВКО, позволят получить дополнительное количество стирола.

Жидкофазная дегидратация фракции МФК с увеличенным содержанием ВКО

В качестве гомогенных катализаторов использованы серная, сульфаминовая и сульфаниловая кислоты, выбранные на основе анализа литературных данных. Катализаторы загружались в реакционную массу в виде раствора соответствующей кислоты в МФК, в количестве 0,5 моль кислоты на 1 дм³ МФК, в качестве промотирующей добавки в катализаторе использовалось основание Манниха в количестве 0,1 моль в расчете на загруженную кислоту. С целью снижения коррозионной активности катализаторов первоначальные опыты проводились при дозировке катализатора 0,02 % мас. Первоначально нами проведены исследования по выбору используемого катализатора в периодически действующем реакторе.

Исследования процесса жидкофазной дегидратации шихты, состоящей из фракций МФК и ВКО в массовом соотношении 9:1, при температуре 160 °С и концентрации катализатора 0,1 моль/л с объемной скоростью подачи шихты в реактор 1,5 ч⁻¹, представлены на рис. 2-4.

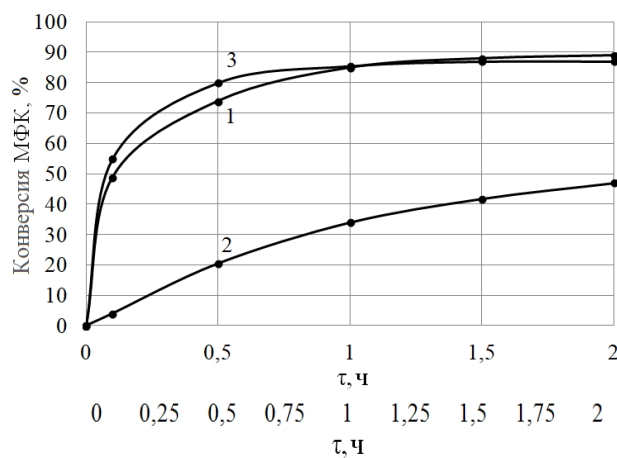


Рисунок 2. Влияние типа катализатора на накопление стирола в реакционной массе **1** – сульфаминовая кислота; **2** – сульфаниловая кислота; **3** – серная кислота

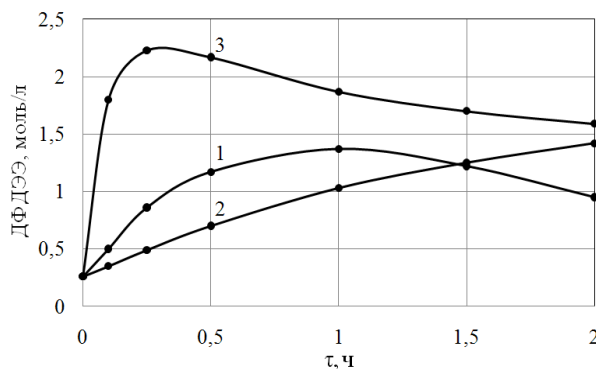


Рисунок 3. Влияние типа катализатора на накопление дифенилдиэтилового эфира (ДФДЭЭ) в реакционной массе дегидратации. Катализатор на основе кислоты: **1** – сульфаминовой; **2** – сульфаниловой; **3** – серной

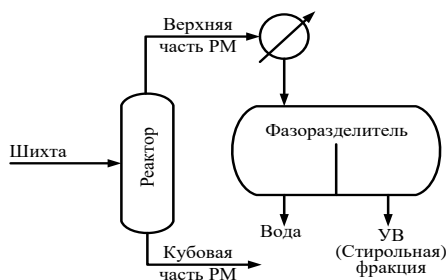


Рисунок 5. Схема формирования продуктовых потоков синтеза

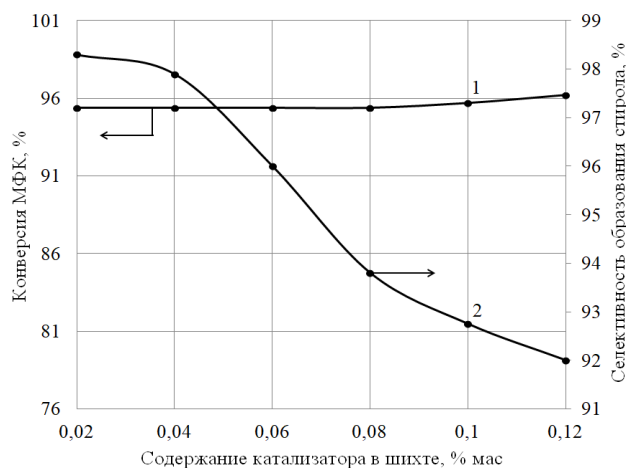


Рисунок 6. Влияние дозировки катализатора на конверсию МФК и селективность образования стирола: **1** – конверсия МФК, %; **2** – селективность образования стирола, % мол.

катализатора 0,02-0,08 % мас.

На рис. 7 представлены результаты эксперимента по изучению влияния объемной скорости подачи шихты в реактор на конверсию ВКО и МФК, а также на селективность образования стирола в реакционной массе дегидратации в процессе использования катализатора на основе сульфаминовой кислоты при осуществлении опыта при температуре 190 °С, содержании катализатора 0,1 % мас., в условиях лабораторной непрерывно-действующей установки. Показано (рис. 7), что оптимальная объемная скорость подачи шихты в реактор составляет 1,5-1,7 ч⁻¹, что в 2,5-2,7 раза выше, чем в существующем парофазном варианте процесса. Следует также отметить, что в случае протекания процесса при выбранных условиях конверсия МФК и селективность образования стирола будут

С целью усовершенствования процесса дегидратации МФК оптимальные условия реакции, полученные в периодически работающем реакторе, были использованы для проведения исследований в непрерывно действующей установке с непрерывным отбором получаемых продуктов реакции по схеме, представленной на рис. 5, поэтому нами была проведена дополнительная оценка влияния концентрации катализатора на процесс получения стирола.

Результаты исследований (рис. б) показывают, что количество введенного катализатора практически не повлияло на конверсию МФК, однако привело к снижению селективности образования стирола практически на 6,5 % мол. в интервале дозировки катализатора 0,04-0,12 % мас. Таким образом, при осуществлении процесса дегидратации в непрерывном режиме при температуре 190 °С наивысшая селективность образования стирола наблюдается при дозировке катализатора в области 0,02-0,04 % мас. При этом постоянное значение конверсии МФК отмечается в интервале дозировок

находиться на уровне 97,5-97,6 и 99,75 % мол. соответственно. Осуществление процесса при такой объемной скорости подачи сырья позволит снизить объем реакционной зоны и, соответственно, значительно снизить металлоёмкость процесса.

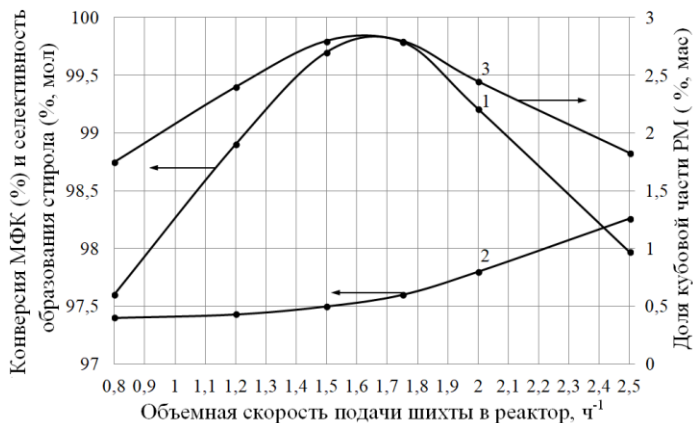


Рисунок 7. Влияние объемной скорости подачи шихты в реактор на конверсию шихты, селективность образования стирола в реакционной массе (РМ) дегидратации при использовании катализатора на основе сульфаминовой кислоты: **1** – конверсия МФК %; **2** – селективность образования стирола, % мол.; **3** – доля кубовой части реакционной массы, % мас.

Определение энергии активации

Для расчета энергии активации (E_a) по экспериментальным данным использовали интегральную форму уравнения Вант-Гоффа-Аррениуса:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}, \text{ Дж/моль.}$$

По известным константам скорости k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 , рассчитали значение E_a по вышеприведенному уравнению (табл. 5, рис. 8-9).

Таблица 5. Результаты определения величины энергии активации реакции разложения МФК в шихте, состоящей из смеси фракций МФК и ВКО в массовом соотношении 9:1. Катализатор на основе сульфаминовой кислоты 0,05 % мас., объемная скорость подачи шихты 1,5 ч⁻¹

T, °C	T, K	1/T	r, мол/л*с	Ln r
130	403	0,002480	0,002	-6,215
140	414	0,002415	0,003	-5,809
149	422	0,002370	0,004	-5,521

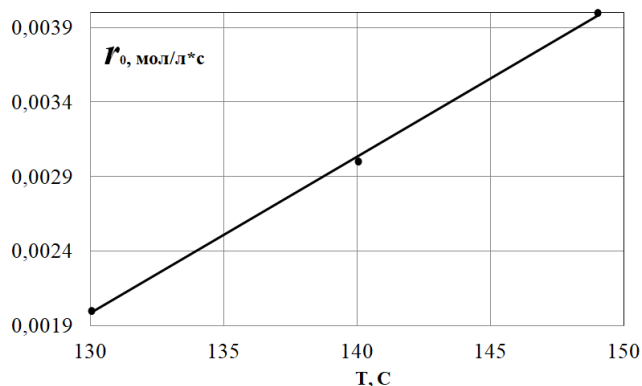


Рисунок 8. Влияние температуры на начальную скорость разложения МФК в шихте, состоящей из смеси фракций МФК и ВКО при массовом соотношении 9:1 в присутствии катализатора на основе сульфаминовой кислоты, взятой в количестве 0,05 % мас.

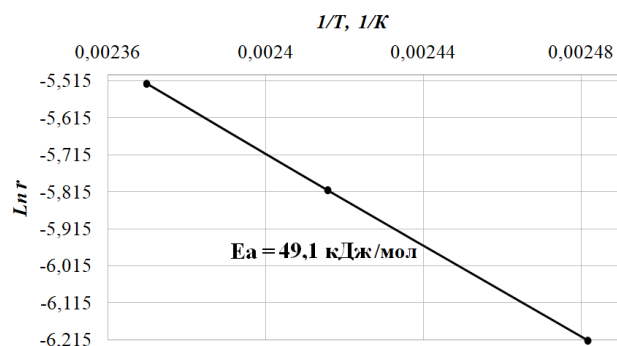


Рисунок 9. Определение энергии активации разложения МФК в шихте, состоящей из смеси фракций МФК и ВКО в массовом соотношении 9:1, в интервале температур 130, 140 и 150 °С. Катализатор на основе сульфаминовой кислоты 0,05 % мас., объемная скорость подачи шихты 1,5 ч⁻¹

Таким образом, установлено, что энергия активации реакции разложения в присутствии катализатора на основе сульфаминовой кислоты равна 49,1 кДж/моль.

Представляет интерес изучение влияния дозировки катализатора на частный порядок реакции разложения шихты, содержащей МФК и ВКО, в области низких дозировок катализатора.

Показано, что в процессе жидкофазной дегидратации шихты, содержащей МФК и ВКО, порядок реакции по катализатору на основе сульфаминовой кислоты меняется от первого до псевдо-нулевого (рис. 10).

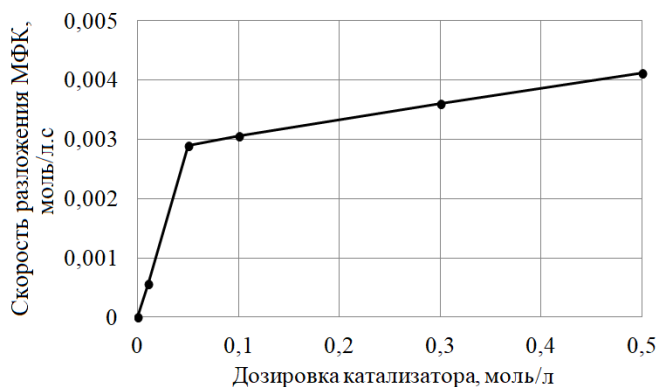


Рисунок 10. Влияние концентрации катализатора в шихте на скорость разложения МФК в шихте. Катализатор на основе сульфаминовой кислоты

Первый порядок реакции по катализатору наблюдается в интервале концентраций до 0,05 моль/л. Следовательно, такой характер зависимости показывает, что реакция катализируется каталитическим комплексом, содержание которого в реакционной массе не превышает 0,05 моль/л, а дальнейшее увеличение его концентрации способствует только накоплению в реакционной массе коррозионно-активного компонента, приводящего к разрушению конструкционного материала реактора.

Моделирование и расчет технологических схем

На основании экспериментальных данных, полученных на непрерывно-действующей установке, нами были осуществлены моделирование и расчет принципиальной технологической схемы получения стирола с помощью программного комплекса математического моделирования технологических процессов «Аспен Хайсис 10». В качестве сырья использовали смесь фракций МФК и высококипящих ароматических эфиров, содержащихся во фракции ВКО парового процесса получения стирола. Для исследуемых смесей из библиотеки программы моделирования технологических процессов «Аспен Хайсис 10» было выбрано описание парожидкостного равновесия на основе экспериментальных данных по разделению исходной смеси и расчетных данных с коэффициентами бинарного взаимодействия.

Для выяснения влияния соотношения между фракциями МФК и ВКО в составе шихты на получение стирола был поставлен эксперимент, в котором соотношения между фракциями были следующие: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 соответственно (рис. 11). Все расчеты технологического режима проведены при следующих условиях работы реакторного устройства: количество подаваемой шихты, состоящей из реакций МФК и ВКО, 1000 кг/ч; давление в кубовой части реактора 1,4 атм.; давление в верхней части реактора 1,05 атм.; температура в кубовой части реактора 190 °С; температура в верхней части реактора 95 °С.

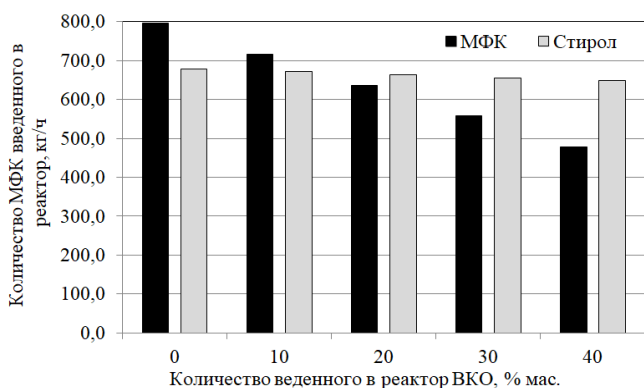


Рисунок 11. Влияние содержания фракций МФК и ВКО в шихте на выход стирольной фракции

В предлагаемой схеме острый пар выполняет роль теплоносителя, улучшает отвод стирола и извлекает остаточный стирол из кубового продукта (рис. 12). Предварительные расчеты показали, что количество подаваемого водяного пара должно обеспечить образование азеотропной смеси для низкотемпературного вывода всего стирола в качестве верхнего продукта.

С использованием программы моделирования технологических процессов «Аспен Хайсис 10» были определены условия полного извлечения стирольной фракции из кубовых продуктов. После разделения продуктов верхнего отбора от

Результаты расчета по выходу стирола на сумму загруженных фракций МФК и ВКО показали, что при уменьшении количества подаваемой фракции МФК выход стирола уменьшается незначительно. Лабораторные испытания по проверке компонентного состава показали, что в кубовом остатке присутствует стирол в количестве 8-12 % мас. В связи с этим нами был опробован вариант подачи острого пара в колонну или в её

воды содержание стирола в стирольной фракции превысило 95 % мас. В этой же фракции в качестве примесей присутствовали бензол, толуол, ЭБ и незначительное количество бензойной кислоты, БА, АЦФ и ВКК. Все остальные продукты выводились в виде фракции кубовых продуктов. В кубовой фракции наблюдается повышение концентрации АЦФ.

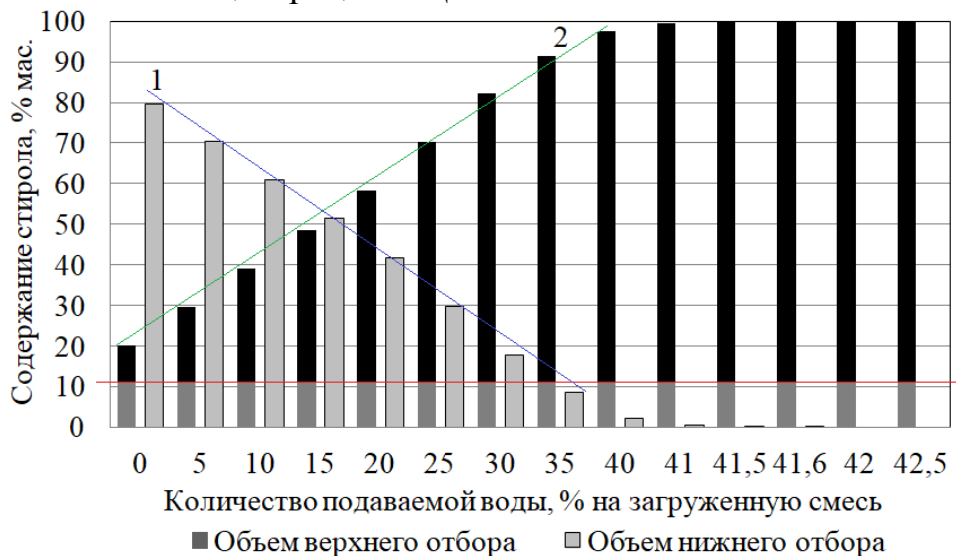


Рисунок 12. Влияние количества подаваемого водяного пара на степень отделения стирола из кубового продукта (шихта состоит из фр. МФК и ВКО в массовом соотношении 9:1): *1* – стирол в кубовом остатке, *2* – стирол в стирольной фракции. Красной линией отмечен участок остаточного стирола 8-12 % мас. без подачи пара

На следующем этапе исследования разработаны математические модели схем ректификации, и путем вычислительного эксперимента осуществлен технико-экономический расчет.

Расчётные данные (табл. 6), полученные с помощью программы моделирования технологических процессов «Аспен Хайсис 10», свидетельствуют о том, что замена МФК на ВКО позволит получить дополнительное количество стирола.

Таблица 6. Основные технологические показатели процесса получения стирола с использованием шихты, приготовленной на основе фракций МФК и ВКО

Смесь	Соотношение между фракциями МФК и ВКО в шихте, % мас.				
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Шихта, кг	1000	1000	1000	1000	1000
Фракция МФК	1000	900	800	700	600
(в расчёте на 100 % МФК), кг	795,7	716,3	636,9	557,5	478,2
Фракция ВКО	0	100	200	300	400
(в расчёте на 100 % продукт), кг					

1	2	3	4	5	6
Общий полученный стирол, кг	679,9	672,7	662,5	653,3	643,9
Дополнительно полученный АЦФ, кг	38,0	34,2	30,4	26,6	22,8
Стирол, полученный из ВКО, кг	35,2	90,5	145,9	201,2	256,5
Стирол, полученный из МФК, кг	644,7	582,2	516,6	452,1	387,4
Дополнительно полученная вода, используемая для получения вторичного пара, кг	114,4	107,7	101,0	94,2	87,5
Предполагаемая конверсия МФК, %	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5

На рис. 13 представлена предлагаемая принципиальная технологическая схема получения стирола с использованием шихты на основе МФК и ВКО. Полученные результаты показали, что реакция проходит с высокой скоростью, и данный процесс можно осуществлять в реакторе-ректификаторе при температуре 190-210 °С. По данной схеме верхний продукт после отделения от воды в виде 95 % фракции стирола направляется на узел выделения стирола, а кубовый продукт направляется на узел выделения АЦФ завода СПС (рис. 13).

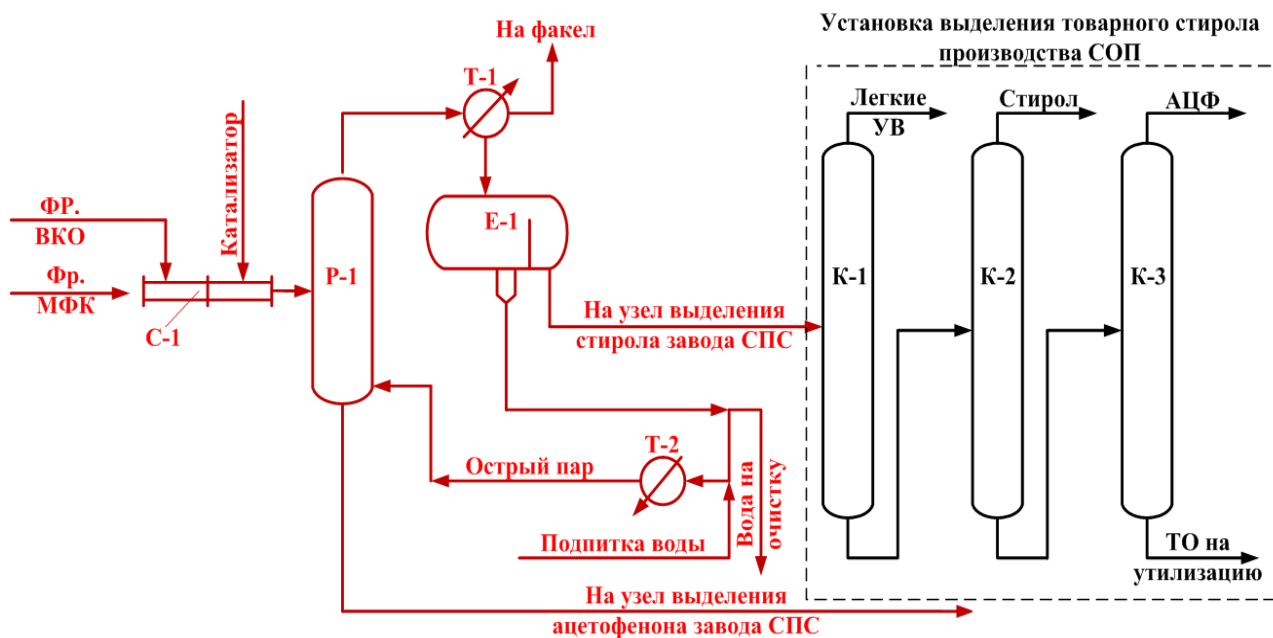


Рисунок 13. Предлагаемая принципиальная технологическая схема получения стирола на основе МФК и ВКО: С-1 – диафрагменный смеситель; Т-1 и Т-2 – теплообменники; Р-1 – реактор* разложения ВКО и МФК; Е-1 – фазоразделитель; К-1, К-2, К-3 – ректификационные колонны действующего производства стирола из МФК паровым методом /*Реактор рассчитан на подачу шихты 1 т/ч, оборудован змеевиком и рубашкой для обогрева

Введение «острого» водяного пара в кубовую часть реактора позволило создать условия для дополнительного получения стирола за счет доразложения МФК и ВКО в реакторном устройстве, что подтверждается в схеме (рис. 13). Таким образом, подтверждены условия полного извлечения стирольной фракции из кубовых продуктов.

Расчет ожидаемого экономического эффекта

На основании лабораторных исследований нами проведен расчет ожидаемого экономического эффекта от внедрения новой технологии получения стирола жидкофазной дегидратацией МФК. В табл. 7 приведены сравнительные показатели процессов жидкофазной дегидратации МФК и разрабатываемого процесса получения стирола совместным разложением МФК и ВКО.

Таблица 7. Сравнительные характеристики процессов дегидратации МФК

№	Наименование показателя		Жидкофазный процесс на основе МФК	Новый жидкофазный процесс на основе МФК и ВКО	Изменение показателя
1	Состав шихты, % мас.	Фракция МФК, в т.ч. МФК	100 (82,43)	80 (63,7)	-20 (-18,73)
		Фракция ВКО	–	20	+20
2	Содержание стирола при ректификации, % мас.	В дистилляте	29,3	99,95	+70,65
		В кубе	70,3	–	-70,3
3	Расход МФК тн/тн стирола	Теоретический	1,17	1,17	0
		Практический	1,23	0,96	-0,27
4	Количество стирола, получаемого при переработке 1 тн ВКО	кг	0	675,19	+675,19
		руб.	0	67 519	67 519
5	Затраты на обезвреживание на ВКО при получении 1 тн стирола, руб.		1 830	0	-1 830

Из представленных данных в табл. 7 видно, что предполагаемый экономический эффект данной работы заключается в основном в снижении себестоимости получаемого стирола и увеличении мощности действующего производства за счет использования фракции ВКО действующего парофазного процесса производства стирола, снижении расходов на утилизацию ВКО, при этом происходит уменьшение экологической нагрузки на технологической площадке производства стирола и оксида пропилена.

Заключение

Хромато-масс-спектрометрическим методом установлено, что фракция высококипящих остатков на 80% состоит из высококипящих ароматических эфиров, которые могут быть использованы для получения дополнительного количества стирола.

Установлено, что разложение шихты, состоящей из фракций МФК и ВКО, проходит быстрее в присутствии сульфаминовой кислоты по сравнению с серной и сульфаниловой кислотами. Ряд активности гомогенных катализаторов расположен следующим образом: сульфаминовая кислота > серная кислота >> сульфаниловая кислота.

Выявлены закономерности каталитической жидкофазной дегидратации простых и сложных эфиров метилфенилкарбинола (1-фенилэтанола) в стирол в присутствии каталитической системы на основе сульфаминовой кислоты, основания Манниха и ароматического растворителя, в качестве которого используется метилфенилкарбинол. Установлено, что порядок реакции по катализатору на основе сульфаминовой кислоты меняется от первого до псевдонулевого в интервале концентраций от 0,01 до 0,05 моль/л при температуре 190 °С.

Выявлены условия, обеспечивающие более полное извлечение стирола из реакционной зоны при более низких температурах с содержанием его в дистилляте не менее 95 % мас.: температура процесса 190-220 °С, температура в верхней части реактора 94 °С, массовое соотношение МФК : ВКО = 0,9 : 0,1 ÷ 0,7 : 0,3, содержание катализатора в реакционной массе 0,01-0,03 % мас., объемная скорость подачи шихты в реактор 1,2-2,0 ч⁻¹ и ввод острого пара в кубовую часть реактора 450 кг на 1 тн шихты.

Эти условия обеспечивают практически полное выделение стирола из тяжелых продуктов реакционной массы и позволяют осуществлять процесс в одном аппарате значительно меньшего рабочего объема, что сокращает количество используемого оборудования в 8 раз.

Предложена принципиальная схема получения стирола на основе метилфенилкарбинола и высококипящих ароматических эфиров, позволяющая на выходе из реактора получить три фракции продуктов, а именно кубовую, в состав которой входят АЦФ и тяжелые продукты, реакционную воду и фракцию стирола, содержащую не менее 95 % мас. основного компонента, не требующие значительных затрат при последующих разделениях, что позволяет уменьшить количество используемых аппаратов и таким образом уменьшить металлоемкость процесса.

С использованием вычислительной программы моделирования технологических процессов «Аспен Хайсис 10» определены составы реакционных масс и рассчитаны материальные балансы, характерные для определенных соотношений компонентов используемой шихты, обеспечивающие практически постоянную выработку целевого продукта.

Показано, что совместное использование в предлагаемом процессе высококипящих компонентов с фракцией МФК в присутствии гомогенного катализатора позволяет снизить расходную норму МФК на получение стирола на 140 кг на 1 тонну стирола, получить дополнительно 675 кг стирола из 1 тонны ВКО.

Рассчитан ожидаемый суммарный экономический эффект на проектную мощность 104 тыс. тн/год стирола, который может составить 309,2 млн. руб./год при переработке 1600 тн ВКО в год.

Проведенные исследования направлены на развитие представлений о функционировании катализаторов в процессе переработки фракций МФК и ВКО, а разработанные подходы вносят определенный вклад в разработку методов повышения селективности процессов получения стирола и уменьшения расходной нормы сырья.

Дальнейшее развитие тематики может быть связано с изучением процессов повышения качества получаемых фракций из реакционной массы с целью снижения затрат при дальнейшем их разделении.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК

1. Ситмуратов, Т.С. Каталитическое разложение фракций высококипящих остатков, образующихся в процессе получения стирола и оксида пропилена / Т.С. Ситмуратов, Л.А. Петухова, И.И. Бахтинова, А.А. Петухов // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 56. – №10. – С.118-122.

2. Ситмуратов, Т.С. Жидкофазная дегидратация метилфенилкарбинола в стирол / Т.С. Ситмуратов, Л.А. Петухова, А.А. Петухов // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 60. – № 12. – С. 104-109.

3. Ситмуратов, Т.С. Жидкофазная дегидратация метилфенилкарбинола в стирол / Т.С. Ситмуратов, Л.А. Петухова, А.А. Петухов // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 61. – №1. – С. 52-57.

4. Нго, К. К. Техничко-экономическая оценка методов утилизации водного стока совместного производства стирола и оксида пропилена / К.К. Нго, Т.С. Ситмуратов, Р.И. Таймасов, А.А. Петухов // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – №14. – С.63-66.

Публикации в сборниках научных трудов, материалах конференций

5. Ситмуратов, Т.С. Сравнение активности гомогенных катализаторов в процессе жидкофазной дегидратации метилфенилкарбинола в стирол / Т.С. Ситмуратов, Л.А. Петухова, И.И. Бахтинова, А.А. Петухов // Инновационные решения инженерно-технологических проблем современного производства: материалы межд. науч. конф. – Узбекистан, Бухара, 2019. – Т. 1. – С. 381–384.

6. Ситмуратов, Т. С. Усовершенствование технологии получения стирола дегидратацией метилфенилкарбинола / Т.С. Ситмуратов, И.И. Гимадиева, Л.А. Петухова, А.А. Петухов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тез. докладов. – Санкт Петербург, 2019. – Т.3. – С. 339.

7. Гимадиева, И. И. Сравнение каталитической активности цеолитов в процессе получения стирола дегидратацией метилфенилкарбинола / И.И. Гимадиева, Л.А. Петухова, **Т.С. Ситмуратов**, А.А. Петухов // Наука. Студенчество: сб. тр. Всерос. 53-й науч. студ. конф. – Чебоксары, 2019. – С. 229.

8. Гимадиева, И.И. Получение стирола каталитическим разложением высококипящих отходов производства / И.И. Гимадиева, Л.А. Петухова, **Т.С. Ситмуратов**, А.А. Петухов // Наука. Студенчество: сб. тр. Всерос. 53-й науч. студ. конф. – Чебоксары, 2019. – С. 230.

9. Гимадиева, И.И. Получение бензойной кислоты на основе высококипящих отходов производства стирола / И.И. Гимадиева, Л.А. Петухова, **Т.С. Ситмуратов**, А.А. Петухов // Наука. Студенчество: сб. тр. Всерос. 53-й науч. студ. конф. – Чебоксары, 2019. – С. 231.

10. Ситмуратов, Т. С. Влияние катализатора на выход стирола в жидкофазном процессе дегидратации метилфенилкарбинола / Т.С. Ситмуратов, Л.А. Петухова, И.И. Бахтинова, М.И. Хабибрахманов, А.А. Петухов // Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ-2019): сб. тр. Регион. фестиваля студентов и молодёжи. – Чебоксары, 2020. – С. 226.

11. Ситмуратов, Т. С. Влияние природы катализатора на образования тяжелых продуктов в процессе получения стирола / Т. С. Ситмуратов, Л. А. Петухова, И. И. Бахтинова, М. И. Хабибрахманов, А.А. Петухов // Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ-2019): сб. тр. Всерос. фестиваля студентов и молодёжи. – Чебоксары, 2020. – С. 227.

12. Бахтинова, И. И. Влияние состава шихты на дегидратацию метилфенилкарбинола в стирол / И. И. Бахтинова, Л. А. Петухова, **Т. С. Ситмуратов**, А. А. Петухов // Человек. Гражданин. Учёный (ЧГУ-2018): сб. тр. Регион. фестиваля студентов и молодёжи. – Чебоксары, 2019. – С. 260.