

М. З. Зарифянова, А. В. Константинова, В. А. Петров,
С. Д. Вафина, Р. Р. Валиуллина

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЩЕЛОЧНОГО ОТХОДА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА

Ключевые слова: эпокси́дование, оксид пропи́лена, катализатор, молибден, щелочной отход, промывной растворитель.

Разработана технология регенерации молибденового катализатора из щелочного отхода процесса получения оксида пропилена ОАО «Нижнекамскнефтехим». Подобран промывной растворитель, повышающий степень извлечения молибдена из отхода и снижающий загрязненность образующихся стоков.

Key words: epoxidation, propylene oxide, catalyst, molybdenum, alkaline withdrawal, washing solvent.

The technology of regeneration of the molybdenum catalyst from an alkaline withdrawal of process of receiving of propylene oxide of JSC «Nizhnekamskneftekhim» is developed. The washing solvent raising degree of extraction of molybdenum from a withdrawal and reducing impurity of formed drains is picked up.

Несовершенство существующих технологий приводит к образованию промышленных отходов, загрязняющих окружающую среду. В тоже время отходы – это дешевое сырье, использование которого позволяет экономить средства на его захоронение и получать дополнительную продукцию.

В процессе совместного производства оксида пропилена и стирола на ОАО «Нижнекамскнефтехим» на стадии эпокси́дования пропи́лена гидропероксидом этилбензола используется гомогенный молибденовый катализатор, на приготовление которого расходуется молибдена 4,5 кг/ч. Эпоксидат разделяют методом ректификации на легкие фракции и тяжелую фракцию, содержащую молибден, а также продукты побочных реакций: карбоновые и бензойные кислоты (БК), альдегиды, фенолы, ацетофенон (АЦФ), метилфенилкарбинол (МФК) и высококипящие смолистые соединения. После промывки тяжелой фракции эпоксидата раствором каустической соды от побочных продуктов окисления и от отработанного молибденового катализатора образуется не утилизируемый отработанный щелочной отход (ЩО).

Образующийся ЩО – это раствор темно-коричневого цвета, с резким запахом, плотностью 1,11-1,18 г/см³ и представляет собой сложную смесь побочных продуктов процесса эпокси́дования, а также отработанный молибденовый катализатор. Содержание молибдена (S_{Mo}) в ЩО составляет 0,15-0,25 % мас. Из-за отсутствия эффективной технологии утилизации ежегодно более 15 тыс. т ЩО направляется на огневое обезвреживание. При сжигании ЩО безвозвратно теряются дорогостоящий молибден (до 35 т/год) и органическая часть отхода, являющаяся ценным нефтехимическим сырьем, а также образуется большое количество вредных выбросов.

За рубежом запатентован способ извлечения молибдена из продуктов каталитического эпокси́дования олефинов экстракцией водонерастворимым третичным амином [1]. Отработанный ЩО обрабатывается кислотой (соляной, серной, фосфорной, муравьиной и т.п.) до значения $pH = 2$ и ниже. После разделения фаз органический слой направляется на дальнейшую переработку с регенерацией экстрагента, а кислотно-водный слой, содержащий растворенный

молибден и натрий, промывается органическим растворителем и направляется на экстракцию третичным амином (5 %-ным раствором в этилбензоле). Наиболее пригодным третичным амином является экстрагент марки Alamine-336 фирмы Henkel Corporation. Количество молибдена после экстракции уменьшается от первоначального содержания более 1 г/л до 20 мг/л и ниже. Далее экстракт направляется на стадию реэкстракции щелочным раствором (водными растворами NaOH, NH₄OH и т.п.). Экстрагент регенерируется 15 %-ным водным раствором NaOH и возвращается в цикл для повторного использования. Степень извлечения молибдена ($S_{изв.}$) составляет 97-99 %.

Многостадийность процесса, а также необходимость использования дорогостоящего импортного экстрагента являются недостатком данной технологии.

Запатентован также способ извлечения молибдена из продуктов каталитического эпокси́дования, в котором после удаления из эпоксидата целевого оксида олефина и побочнообразующегося спирта выделяют молибден в виде молибденсодержащего осадка [2]. Для этого кубовый продукт, содержащий молибден и высокомолекулярные органические соединения, подвергают экстракции водой, при этом отработанный катализатор и водорастворимые органические соединения переходят в водный слой. После разделения водную фазу при нагревании обрабатывают сероводородом или водорастворимым сульфидом (преимущественно сульфидом натрия). Осаждение молибденсодержащего продукта ведут при молярном отношении H₂S (или Na₂S) к Mo равным 10 : 1, при температуре от 50 °С до 125 °С, времени осаждения до 3 ч. Молибденсодержащий продукт отделяют от жидкости фильтрацией, центрифугированием или декантацией. Степень осаждения молибдена при нагревании до 50 °С в течение 1 ч при атмосферном давлении составляет 31,72 %, а при нагревании до 100 °С в течение 1 ч под вакуумом – 72,07 %.

По результатам выполненных исследований в качестве более эффективного и доступного осадителя трисульфида молибдена нами предложено использовать гидросульфид натрия NaHS [3], или сернисто-щелочные стоки производства олефинов пиролизом углеводородного сырья [4].

По результатам выполненных исследований разработана технология извлечения молибдена из ЩО процесса эпоксилирования пропилен гидропероксидом этилбензола, состоящая из четырех основных последовательно осуществляемых стадий: кислотной обработки ЩО раствором 5 н. HCl; экстракции молибдена из маточного раствора АЦФ; реэкстракции молибдена из органической фазы раствором NH₃ и осаждения его из реэкстракционного раствора в виде MoS₃ [5]. Смолистая часть отхода (~ 35 %) в даль-

нейшем может быть использована в качестве котельного топлива [6] или направлена на извлечение БК [7]. Содержание низших карбоновых кислот в смолистой части отхода равно 0,94 г-экв/кг, бензойная и алкилбензойные кислоты составляют 1,88 г-экв/кг (230 г/кг), содержание фенолов равно 1,89 г-экв/кг (178 г/кг) [8].

Схема технологии экстракционного извлечения молибдена из ЩО представлена на рис.1.

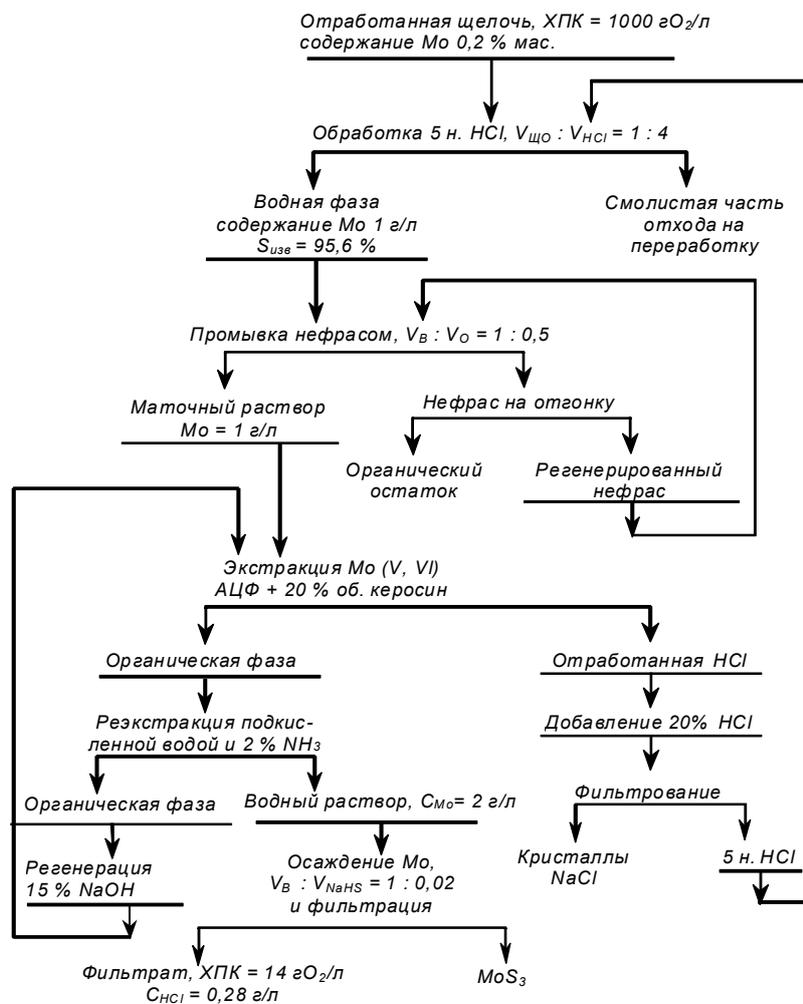


Рис. 1 – Принципиальная схема технологии экстракционного извлечения молибдена из щелочного отхода производства оксида пропилен

Степень извлечения молибдена по данной технологии составляет не менее 95-97 %.

Многостадийность и большой расход реагентов являются недостатками разработанной технологии экстракционного извлечения молибдена из ЩО.

Установлено, что присутствующие в маточном растворе ионы натрия и органические примеси не препятствуют извлечению молибдена в виде MoS₃. В связи с этим вышеприведенную технологию можно упростить, сократив число стадий до двух: кислотной обработки ЩО раствором 2,5 н. H₂SO₄ и осаждения трисульфида молибдена из водной фазы.

На стадии кислотной обработки получается

водная фаза, загрязненная органическими соединениями, при охлаждении которой до 20-30 °С выпадают кристаллы фенолов и БК, что может привести к закупорке оборудования и трубопроводов, загрязнению осадка MoS₃. Избежать соэкстрагирования фенолов и БК в водную фазу можно добавлением в ЩО промывного растворителя, который должен удовлетворять ряду требований:

- 1) Промывной растворитель должен понижать плотность и вязкость ЩО, за счет чего происходит увеличение поверхности контакта фаз и облегчается переход молибдена в водную фазу;
- 2) Препятствовать переходу фенолов и бен-

зойных кислот из ЩО в водную фазу;

3) Незначительно растворяться в водной фазе;

4) Легко регенерироваться и возвращаться в процесс;

5) Быть доступным и дешевым.

В качестве промывного растворителя были исследованы ряд кислородсодержащих соединений: спирты, альдегиды, кетоны. Результаты исследований представлены в табл.1.

Таблица 1 – Влияние природы промывного растворителя на степень извлечения молибдена из щелочного отхода

(ХПК_{ЩО} = 1000 г О₂/л; С_{Мо} ЩО = 0,22 % мас.;
t = 70 °С; V_{ЩО} : V_{H2SO4} : V_{РАСТВ.} = 1 : 1,5 : 0,3)

Промывной растворитель	d ₄ ²⁰ смеси	С _{Мо} * в водной фазе, г/л	С _{изв.} молибдена, %	ХПК водной фазы, г О ₂ /л	Наличие кристаллов
ЩО без растворителя	1,1846	1,047	82,62	64,5	есть
ЩО + этилбензол	1,1052	1,070	85,58	62,0	есть
ЩО + n-амиловый спирт	1,0926	1,142	91,02	47,5	нет
ЩО + изоамиловый спирт	1,0843	1,113	89,15	47,5	нет
ЩО + гексанол-1	1,0971	1,183	97,55	47,5	нет
ЩО + гептанол-1	1,0975	1,198	98,71	47,5	нет
ЩО + бензальдегид	1,1496	1,147	91,38	49,0	нет
ЩО + АЦФ	1,1455	1,089	87,65	49,0	нет
ЩО + АЦФ-фракция	1,1482	1,110	88,90	49,0	нет
ЩО + МФК	1,1204	1,079	86,33	49,0	нет
ЩО + МФК-фракция	1,1408	1,098	87,72	49,0	нет

* Содержание молибдена определялось фотометрическим измерением концентрации комплексного соединения восстановленного тиомочевинной Мо (V) с роданид-ионом [9].

С использованием промывного растворителя значительно увеличивается степень извлечения молибдена, получаются более концентрированные растворы, в течение 1 мин образуется четкая граница раздела фаз, снижается ХПК водной фазы. Применение промывного растворителя позволяет повысить степень извлечения молибдена с 82,62 % до 98,71 %, и снизить ХПК сточных вод с 1000 г О₂/л до 47 г О₂/л.

Очень хорошие результаты показали спирты, особенно гексанол-1 и гептанол-1, однако недостатком их использования являются высокая растворимость в воде, дефицитность и высокая цена. Наиболее экономически приемлемым промывным растворите-

лем в условиях ОАО «Нижнекамскнефтехим» является АЦФ-фракция – побочный продукт процесса эпексидирования.

После стадии кислотной обработки ЩО органическая фаза подвергается разгонке с выделением растворителя, который возвращается в процесс.

Схема усовершенствованной технологии комплексной переработки ЩО с использованием промывного растворителя представлена на рис. 2.

На стадии кислотной обработки с применением серной кислоты и промывного растворителя при объемном соотношении V_{ЩО} : V_{H2SO4} : V_{РАСТВ.} = 1 : 1,5 : 0,3 до 90-98 % молибдена переходит в водную фазу, а ~ 35 % от объема ЩО всплывает в виде органической фазы. В качестве промывных растворителей ЩО предложено использовать спирты С₅-С₈, альдегиды, кетоны и их смеси [10]. Водную фазу, содержащую более 1 г/л молибдена, нейтрализуют раствором NaOH и направляют на осаждение MoS₃. В качестве эффективного сульфидизатора используется доступный гидросульфид натрия, полученный при очистке газов нефтепереработки от сероводорода, с концентрацией NaHS 378 г/л (ТУ 2153-063-00151638-2005). Гидросульфид натрия берут с 20 %-ным избытком по отношению к требуемому по реакции количеству.

Органическая фаза может быть использована в качестве котельного топлива или направлена на выделение БК, имеющей широкую область применения. С целью сокращения стоков в технологии предусмотрена циркуляция оборотных реагентов и потоков.

В результате разработанной технологии комплексной переработки ЩО ОАО «Нижнекамскнефтехим» можно получать товарные продукты, имеющие высокую рыночную стоимость: трисульфид молибдена (32 т/год в пересчете на металлический молибден), 450 т/год бензойной кислоты, 4500 т/год котельного топлива.

В результате выполненных исследований получены исходные данные для разработки технологического регламента и проектирования опытно-промышленной установки комплексной переработки щелочного отхода процесса получения оксида пропилену ОАО «Нижнекамскнефтехим».

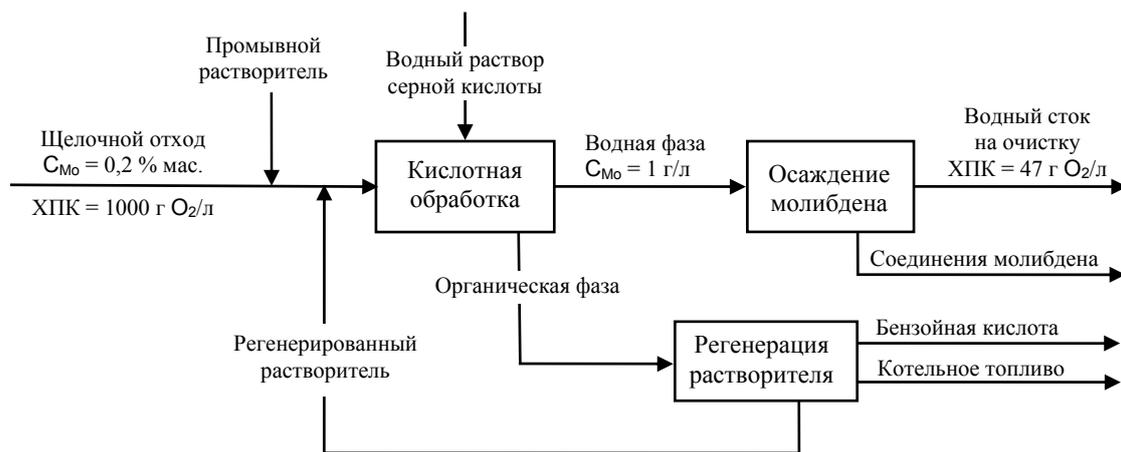


Рис. 2 – Схема комплексной переработки щелочного отхода производства оксида пропилена

Литература

1. Пат. США 5.439.657 (1995);
2. Пат. США 4.317.801 (1982);
3. Пат. РФ 2.335.499 (2008);
4. Пат. РФ 2.268.885 (2006);
5. М.З. Зарифянова, А.В. Константинова, Н.П. Мирошкин, Х.Э. Харлампида, Г.Р. Жамалутдинова. *Вестник Казан. технол. ун-та*, **10**, 3-4, 44-49 (2007);
6. Пат. США 5.210.354 (1993);
7. М.З. Зарифянова, А.В. Радусhev, А.В. Константинова, Г.С. Богомазова, Е.В. Николаева *Вестник Казан. технол. ун-та*, **9**, 4, 37-40 (2006);
8. М.З. Зарифянова, А.В. Радусhev, А.В. Константинова, А.В. Гусев, Е.В. Николаева *Вестник Казан. технол. ун-та*, **9**, 4, 26-31 (2006);
9. В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт *Практическое руководство по неорганическому анализу*. ГНТИХЛ, Москва, 1960. 1016 с.;
10. Пат. РФ 2.453.498 (2012).

© М. З. Зарифянова – канд. техн. наук, доц. каф. общей химической технологии КНИТУ, zmuslimaz@mail.ru; А. В. Константинова – соиск. той же кафедры; В. А. Петров – асп. той же кафедры; С. Д. Вафина – асп. той же кафедры; Р. Р. Валиуллина – магистр КНИТУ.