

Н. Ф. Муртазин, Э. А. Каралин, Х. Э. Харлампи

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АЦЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

Ключевые слова: процесс совместного получения фенола и ацетона, гидрирование, химическое равновесие.

Приведены результаты термодинамического анализа основных превращений в газофазной системе ацетон-водород

Keywords: process of joint production of phenol and acetone, hydrogenation, chemical equilibrium.

Results of thermodynamic analysis of major transformations in gas-phase system acetone-hydrogen.

Основной способ промышленного синтеза ацетона (АЦ) – совместный процесс получения фенола (Ф) и ацетона через гидропероксид изопропилбензола [1]. В настоящее время главное направление переработки продуктов данного производства – синтез бисфенола, являющегося сырьем для получения поликарбонатов. Вследствие того, что на получение бисфенола расходуется порядка 1 моль АЦ на 2 моль Ф, образуется значительный избыток АЦ, который не имеет постоянного рынка сбыта.

Очевидно, что в таких условиях изыскание путей дальнейшей переработки АЦ является актуальной задачей.

Известны несколько направлений, включающие как обязательную стадию реакцию гидрирования карбонильной группы АЦ. Получаемый в результате изопропиловый спирт (ИПС) может, во-первых, быть реализован как товарный продукт, используемый в качестве растворителя, экстрагента, антифриза и т.д. Второе направление – использование ИПС в качестве самостоятельного алкилирующего агента при получении изопропилбензола. Третье – дегидратация ИПС до пропилена, который возвращается на стадию алкилирования бензола. Последний вариант реализован на производстве фирмы Mitsui Chemicals (Japan). По относительно недавно опубликованной информации (июнь 2010 года), из-за низкого спроса на ацетон, Mitsui Chemicals на заводе в префектуре Chiba увеличит переработку ацетона в пропилен от нынешних 50-60% до 100% [2]. Проектная мощность данного производства составляет 230 тысяч тонн Ф и 138 тысяч тонн АЦ в год.

Отметим, что исходя из сравнительной стоимости АЦ и ИПС на российском рынке (табл. 1), для нашей страны определен интерес представляет и первое направление, по которому ИПС является конечным продуктом производства.

Обзор рыночных цен проводился по данным портала «Пульс цен» [3]. Выборка осуществлялась по запросу «ацетон» и критериям: «технический», «высшего сорта», «отгружаемый в цистернах или бочках и других емкостях с объемом не менее 200 л». По запросу «изопропиловый спирт» отбор осуществлялся по критериям: «технический» или «абсолютированный», «отгружаемый в цистернах или бочках и других емкостях с объемом не менее 200 л». Рассматривались только цены оптовых торговых

компаний, осуществляющих продажу крупными партиями.

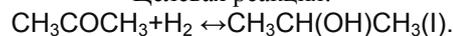
Таблица 1 - Цены на АЦ и ИПС на российском рынке на июнь 2013 г.

Продукт	Цена, тыс. руб/т с НДС		Город предложения
	мин.	макс.	
АЦ	мин.	31	Казань
	макс.	59	Самара
	средняя*	43,2	-
ИПС	мин.	50	Дзержинск
	макс.	91,5	Челябинск
	средняя*	69,5	-

Примечание: (*) - предложений по АЦ - 18, по ИПС - 12

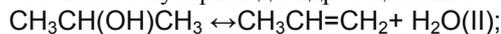
Известно, что уже на этапе лабораторных исследований термодинамический анализ позволяет определить целесообразную область условий проведения реакции, обеспечивающую высокий выход целевого продукта. В настоящей работе мы приводим результаты такого анализа для системы АЦ + Водород + ИПС, включающей наиболее вероятные реакции с участием ИПС и продуктов его превращения.

Целевая реакция:

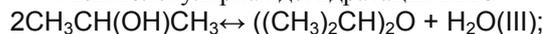


Побочные реакции:

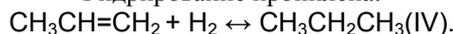
Мономолекулярная дегидратация ИПС:



Межмолекулярная дегидратация ИПС



Гидрирование пропилена:



Для оценки влияния параметров технологического процесса на положение равновесия реакций мы использовали величину теоретической равновесной степени превращения, рассчитанной по термодинамическим константам равновесия индивидуальных реакций $K_p = f(\Delta G)$.

Расчеты выполнены в программе Mathcad (версия 14) для диапазона температур 100 - 327°C и давлений 0,1 – 0,5 МПа. Исходя из того, что в данных условиях приведенные давления компонентов много меньше 1, а приведенные температуры доста-

точно высоки, система рассматривались как смесь идеальных газов. Для расчетов использовались опубликованные значения стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий участников реакций в идеальном газе при 298К [4], кроме энтропии диизопропилового эфира, величина которой была рассчитана по методу Бенсона [5].

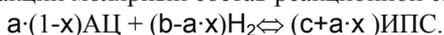
Изменение энтальпии и энтропии реакции рассчитывалось как:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT$$

$$\Delta S^0(T) = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT$$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 – энтальпия и энтропия реакции при стандартных условиях, $\Delta C_p(T)$ – изменение теплоемкости при протекании реакции. При расчете использовались полиномиальные зависимости идеальной газовой теплоемкости от температуры для водорода и воды и дискретные значения C_p других участников реакций [4]. Во всех случаях дискретные значения теплоемкости для серии температур аппроксимировались полиномом третьей степени $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$. Для водорода и воды новый полином находили по следующему алгоритму: 1. Рассчитывались дискретные значения теплоемкости для температур 300 ÷ 800К (с шагом 100 К) по известным полиномам [4]; 2. Полученные дискретные значения теплоемкости аппроксимировались полиномом третьей степени.

Расчет равновесной степени превращения [6, 7, 8] на примере реакции гидрирования ацетона: молярный состав исходной смеси – ацетон – а, водород – b, изопропиловый спирт – c; величина равновесной степени превращения ацетона – «x». Тогда, при достижении равновесия в результате химической реакции молярный состав реакционной смеси:



Для газовой фазы константа равновесия реакции может быть выражена через парциальные давления компонентов

$$K_p = \frac{P_{\text{ИПС}}}{P_{\text{АЦ}} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

Парциальные давления компонентов в равновесной смеси по закону Дальтона: $P_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \cdot P_{\text{общ}}$, где $P_{\text{общ}}$ – общее давление в системе, N_i – число молей i-го компонента.

Для данного примера в условиях равновесия:

$$\sum N_i = a \cdot (1-x) + b - a \cdot x + c + a \cdot x = a \cdot (1-x) + b + c;$$

$$P_{\text{АЦ}} = \frac{a \cdot (1-x) \cdot P_{\text{общ}}}{a \cdot (1-x) + b + c};$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{(b-a \cdot x) \cdot P_{\text{общ}}}{a \cdot (1-x) + b + c};$$

$$P_{\text{ИПС}} = \frac{(c+a \cdot x) \cdot P_{\text{общ}}}{a \cdot (1-x) + b + c}$$

Проведя необходимые алгебраические преобразования, получаем выражение для константы равновесия: $K_p = \frac{(c+a \cdot x) \cdot (a \cdot (1-x) + b + c)}{a \cdot (-x) \cdot (b-a \cdot x) \cdot P_{\text{общ}}}$.

Равновесную степень превращения ацетона получаем решая уравнение относительно x при заданных a, b, c и $P_{\text{общ}}$. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Значения термодинамических констант равновесия реакций I-IV

t, °C	K _p			
	I	II	III	IV
100	113	0,9	12	1·10 ¹²
127	11	8	7	4·10 ⁹
177	2	48	5	6·10 ⁷
227	0,4	191	3	2·10 ⁶
277	0,1	594	3	1·10 ⁵
327	0,0	1526	2	1·10 ⁴

Очевидно, что для газовой фазы процесс нижняя граница температур будет определяться температурой кипения, которая при 1 атм составляет для АЦ 56,1°С и для ИПС 82,3°С. Исходя из расчетов, рабочий диапазон температур для проведения целевой реакции ограничивается ~ 190°С (на верхней границе диапазона значение константы равновесия ~ 1). Так как в этом диапазоне температур термодинамически возможны все рассматриваемые побочные реакции, для практического использования следует подбирать катализатор, не обладающий дегидратирующей активностью. В противном случае можно ожидать образования значительного количества пропана.

Влияние молярного соотношения реагентов и давления на равновесие целевой реакции иллюстрируется

Рис. 1 - Влияние молярного соотношения АЦ : водород на равновесную степень превращения; P = 1 атм, 2.

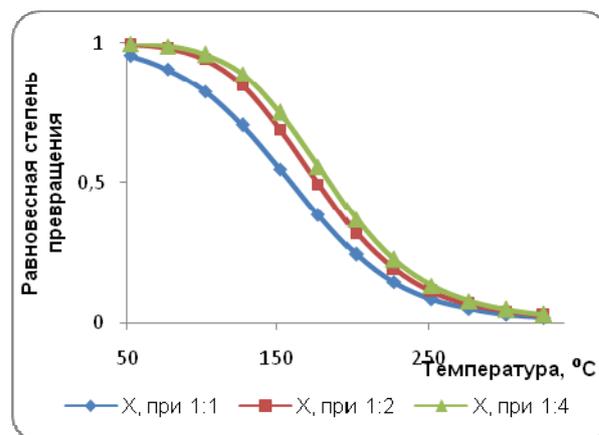


Рис. 1 - Влияние молярного соотношения АЦ : водород на равновесную степень превращения; P = 1 атм

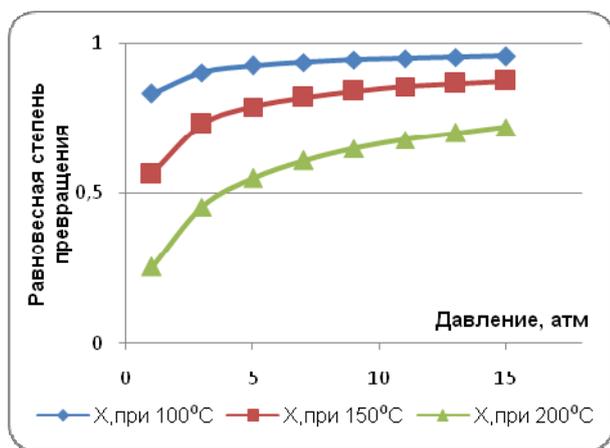


Рис. 2- Влияние общего давления на равновесную степень превращения; молярное соотношение АЦ:водород = 1:1

Как видно из рисунков, процесс газофазного гидрирования ацетона необходимо осуществлять при давлении не менее 5 атм, используя, как минимум, двукратный молярный избыток водорода по отношению к кетону.

Литература

1. Закошанский В.М. // Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2008 г. № 4, С. 56
2. Mitsui Chemtorecycleall Chibaplantacetoneintopropylene //сайтICIS – поставщик информации о нефтехимическом

рынке: (<http://www.icis.com/Articles/2010/06/29/9371880/mitsui-chem-to-recycle-all-chiba-plant-acetone-into-propylene.html>).

3. Торговая площадка «Пульс цен»: элетронная торговая площадка(<http://www.pulscen.ru/>).
4. NISTChemistryWebBook База данных национального института стандартов и технологий США (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
5. Жоров, Ю.М. Термодинамика химических процессов // М.: Химия, 1985. – 464 с.
6. Каралин Э.А., Батыршин Н.Н., Черкасова Е.И., Павлов А.С., Харлампида Х.Э. // Химическая промышленность сегодня», 2003 г., № 9, С.17.
7. Каралин Э.А., Батыршин Н.Н., Черкасова Е.И., Павлов А.С., Харлампида Х.Э. // Вестник Казанского технологического университета, 2002 г. № 1-2, С. 67.
8. А.Г. Абрамов, Э.А. Каралин, Д. Т. Мухамадиев, И.В. Солдагатов, Х.Э. Харлампида // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 2. - С. 161-165.

© **Н. Ф. Мургазин** – магистр каф. общей химической технологии КНИТУ, n.murtazin@mail.ru; **Э. А. Каралин** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, karalin@kstu.ru; **Х. Э. Харлампида** – д-р хим. наук, зав. каф. общей химической технологии КНИТУ.