

Введение АЦФ является основным побочным продуктом, образующимся, практически, на всех стадиях совместного производства стирола и оксида пропилена окислительным методом [1]. Одним из перспективных и экономически выгодных путей переработки АЦФФ, по нашему мнению, является его каталитическое окисление в БК [2-4]. Проведена оценка экономической эффективности переработки АЦФФ с содержанием АЦФ от 10 до 30 %масс направляемой на узел термического обезвреживания отходов производства. Экспериментальная часть Лабораторные испытания по окислению АЦФФ проводились в стеклянном реакторе барботажного типа, оборудованного электрообогревом, обратным водяным холодильником, насадкой Дина-Старка, стеклянной пористой пластинкой для подачи воздуха на окисление, контактными и контрольными термометрами и электронным регулятором для поддержания постоянной и контроля температуры в реакторе. Опыты проводили в периодических условиях в течение 3 ч. С интервалом 0,5 ч из реактора с помощью специального пробоотборника отбирали пробы для анализа. Исходная шихта и отобранные пробы подвергались анализу на хроматографический состав и титриметрическим методом на содержание органических кислот в расчете на БК. Состав шихты и реакционной массы анализировался методом газожидкостной хроматографии на хроматографе "Кристалл 2000" [5]. Идентификацию компонентов оксидатов проводили с использованием хроматомасс-спектрометра фирмы Fisons.. Содержание кислот анализировали титрованием с использованием в качестве титранта спиртового раствора КОН с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³. Дополнительно пробы оксидата обследовали методом ИК-спектроскопии с использованием ИК Фурье-спектрометра «ИнфралЮМ ФТ-02».[5] Проверка пригодности полученных оксидатов в качестве добавок к дорожному битуму проводилась при следующих условиях ... С целью оценки технико-экономических показателей процесса проведен расчет технологической схемы в программной среде технологического моделирования HYSYS. Обсуждение результатов исследования При жидкофазном каталитическом окислении в среде жирных алифатических кислот АЦФ легко превращается в бензойную кислоту. Катализаторами в этом случае служат органические соли марганца или смешанные кобальт-марганцевые катализаторы. Окисление АЦФ без кислотного растворителя в присутствии резината марганца также ведет к образованию бензойной кислоты и при этом протекают следующие основные химические реакции: $\text{PhCOCH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{PhCOOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{PhCOCH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{PhCOOH} + \text{HCOOH}$ (2) $\text{PhCOCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCOOH} + \text{CH}_2\text{O}$ (3) В литературе [1-5] приводится механизм каталитического окисления ацетофенона, включающий стадии: енолизации кетона $\text{PhCOCH}_3 \leftrightarrow \text{PhC(ON)=CH}_2$ (4) взаимодействие енола с катализатором в высшей валентной форме $\text{PhC(ON)=CH}_2 + \text{Mn}^{+3} \leftrightarrow \text{PhC}^+ \cdot (\text{ON})\text{CH}_2 + \text{Mn}^{+2}$ (5) $\text{PhC}^+ \cdot (\text{ON})\text{CH}_2 \rightarrow \text{PhCONC} \cdot \text{H}_2 + \text{H}^+$ (6) полученный радикал реагирует с кислородом с образованием

перацильного радикала: $\text{PhCONC}\cdot\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{PhCOCH}_2\text{OO}\cdot$ (7) затем перацильный радикал взаимодействует с низшей валентной формой катализатора: $\text{PhCOCH}_2\text{OO}\cdot + \text{Mn}^{+2} + \text{H}^+ \rightarrow \text{PhCOCH}_2\text{OOH} + \text{Mn}^{+3}$ (8) На следующей стадии кетогидропероксид дает молекулярные продукты $\text{PhCOCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{PhCOOH} + \text{CH}_2\text{O}$ (9) Распад кетогидропероксида, по видимому, может протекать и другими путями. Как видно из схемы в результате распада кетогидропероксида получается широкая гамма продуктов таких как - бензойная кислота и побочные продукты: бензил, днфенилпропанол, дифенил. Из метильной группы кетона получаются CO_2 , формальдегид, муравьиная кислота. С целью подбора оптимальных условий получения бензойной кислоты были проведены кинетические исследования по жидкофазному окислению ацетофенона в периодическом режиме. Предварительными опытами определены оптимальная температура процесса окисления АЦФ равная 130°C , дозировка катализатора — бензоата Рис. 1 - Влияние температуры на накопление БК в оксидате.

Температура $^\circ\text{C}$: : 1 - 110, 2 - 120, 3-130, 1* - 110 $^\circ\text{C}$, 3* - 130 $^\circ\text{C}$. Катализатор-бензоат Mn, Шихта на окисление: 1,2,3 - АЦФФ, содержащая 30% масс АЦФ, 1*,3* - АЦФ квалификации «хч». В качестве разбавителя АЦФ использовали этилбензол и фракцию метилфенилкарбинола. Объёмная скорость подачи воздуха - 200 ч-1 марганца, равная 0,05 % масс и объёмная подача воздуха на окисление в количестве 200 ч-1. На рисунке 1 приведено влияние температуры на накопление БК в оксидате. Необходимо отметить, что опыты по определению оптимальных условий окисления АЦФ проводили с использованием в качестве шихты АЦФ квалификации «хч». Как видно из результатов исследований представленных на рисунке 1 снижение содержания АЦФ в шихте до 30% масс приводит к резкому снижению скорости накопления БК в оксидате. Поэтому были поставлены дополнительные исследования по изучению влияния состава шихты на скорость накопления БК при постоянных оптимальных остальных условиях проведения опыта. Полученные в ходе экспериментов данные были подвергнуты статистическому анализу в пакете прикладных программ StatSoft Statistica. Ввиду значительного влияния состава шихты на процесс окисления по сравнению с остальными условиями синтеза было сделано предположение, что выход бензойной кислоты определяется линейной зависимостью от исходных параметров процесса окисления, что позволяет оценить коэффициенты этой зависимости. В связи с этим была поставлена задача: построить линию регрессии, наиболее точно предсказывающую значение отклика (содержание БК) от переменных-предикторов (входные данные), то есть линейное уравнение следующего вида: $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n$, где Y - переменная-отклик, $X_1, \dots, X_n$ - независимые переменные-предикторы, b_0 - свободный член уравнения, $b_1, \dots, b_n$ - коэффициенты регрессии. Для проведения регрессионного анализа были выбраны следующие входные параметры процесса окисления: начальные молярные концентрации АЦФФ, ЭБ и БК в исходном растворе, моль/л;

массовая доля катализатора, в %; температура, °C; длительность опыта, в мин. Первоначально была проведена оценка тесноты связи между исходными переменными методами корреляционного анализа. Матрица парных коэффициентов корреляции показала, что переменные, определяющие начальные концентрации АЦФФ, ЭБ и БК в оксидате, сильно взаимосвязаны между собой (модуль их коэффициентов корреляции близок к единице). В связи с этим, переменные ЭБ0 и БК0 были исключены из дальнейшего анализа. Следует отметить довольно сильную отрицательную связь между начальной концентрацией этилбензола ЭБ0 и накоплением бензойной кислоты БКк в оксидате (коэффициент корреляции $r \approx -0,7036$), что хорошо согласуется с данными опытов – при уменьшении концентрации ЭБ содержание БК увеличивался. Таблица 1 - Результаты оценки регрессионных коэффициентов

Предиктор Оценка коэфф. регрессии, b t -статистика p -уровень

Стандартизованные коэфф. регрессии, β b_0 -0,8663 -1,3770 0,1802 Кат -0,4641 - 0,2455 0,8079 -0,0259 Темп 0,0037 0,7095 0,4843 0,0784 Время 0,0038 3,972 0,0005 0,4347 АЦФФ 0,1063 6,9141 0,0000 0,7585

Для выявления зависимости между содержанием БК и оставшихся переменных был проведен регрессионный анализ. Нами был выбран стандартный 5% уровень значимости (т.е. $p = 0,05$). На основе полученных результатов (табл. 1,2) был сделан вывод о том, что статистически значимыми оказываются коэффициенты регрессии при переменных Время ($b \approx 0,0038$) и АЦФФ ($b \approx 0,1063$), которые характеризуют температуру оксидата и начальную концентрацию АЦФФ в нем, соответственно. При этом, исходя из значений стандартизованных коэффициентов регрессии, переменная АЦФФ ($\beta \approx 0,758$) вносит больший вклад в предсказание значения БКк, чем Время ($\beta \approx 0,435$), и обе они положительно влияют на значение отклика. Можно сказать, что с увеличением длительности опыта и повышением концентрации фракции АЦФ выход БК также будет увеличиваться. Таблица 2 - Статистика по адекватности модели

Оценка коэфф. множественной корреляции, R Оценка коэфф. детерминации, R^2 Статистика Фишера, F p -уровень 0,8431 0,7108 15,9815 0,0000

Что касается коэффициентов регрессии при других переменных (Кат и Темп) и свободного члена уравнения, то они статистически не значимы – гипотеза о равенстве нулю для них принимается. Таким образом, в уравнение регрессии они не войдут. Согласно данным рисунка 4, общее уравнение регрессии статистически значимо ($p \approx 10^{-6}$ 0,05). Это означает, что переменные предикторы в совокупности оказывают влияние на зависимую переменную. Адекватность модели находится на уровне 71%. Таким образом, установлены ограничения по содержанию АЦФ во фракции, направляемой на окислительную утилизацию (переработку с производством фракции содержащей БК). По результатам проведенных исследований нами предложена технологическая схема переработки АЦФФ до БК, приведенная на рисунке 2. В соответствие, с которой АЦФФ поступает на окисление с образованием БК

содержащей фракции. В последующем путем отгона легколетучих компонентов получается фракция адгезива для битумов различных марок. Рис. 2 - Принципиальная технологическая схема получения БК. К-4 – компрессор, К-19 – ректификационная колонная выделения ЭБ, Т-5 – теплообменник охлаждения воздуха, Р-6 – реактор окисления АЦФФ, Е-8 – дегазатор, Н-30 – насос В результате проведенного математического моделирования установлено, что имеется возможность выделения оставшегося в реакционной массе ЭБ в ректификационной колонне эффективностью 20 т.т. При этом выделенный ЭБ может быть возвращен на стадию окисления ЭБ. Нами проведено сравнение экономических затрат действующего совместного производства стирола и пропиленоксида на термическое сжигание АЦФФ и экономической эффективности переработки АЦФФ во фракцию содержащую БК, МФК, АЦФ и смолы. Полученную фракцию БК предложено использовать в качестве добавки к дорожно-строительному битуму. Стоимость сжигания одной тонны АЦФФ составляет 791 руб. В свою очередь себестоимость производства 1 тонны указанной фракции адгезионной присадки составляет 1200 руб. Таким образом, при возможности реализации полученной фракции стоимостью выше 1200 руб. появляется возможность получения прибыли. При этом в случае ориентировочной стоимости конечной фракции 5000 руб за тонну, прибыль составит 3800 руб. с тонны. Рис. 3 - Экономические показатели процесса производства фракции БК на основе АЦФФ Таким образом, показана технологическая возможность переработки АЦФФ до фракции содержащей БК, которая может быть использована в качестве добавки к дорожно-строительному битуму для улучшения его технических характеристик.