

Введение Стирол является одним из важнейших мономеров, широко используемых при производстве полистирола, различных смол, пластмасс, лакокрасочной продукции. Производные стирола находят применение в качестве упаковочных и конструкционных материалов. В промышленных масштабах стирол получают в основном двумя методами: дегидрированием этилбензола в присутствии в качестве катализатора смешанных оксидов металлов и парофазной дегидратацией метилфенилкарбинола (МФК) в процессе совместного получения стирола и окиси пропилена. Оба метода реализованы в ОАО «Нижекамскнефтехим». Промышленное производство стирола методом дегидратации МФК неизбежно сопряжено с образованием большого количества побочных продуктов, таких как алифатические и ароматические углеводороды, карбонильные соединения, спирты, фенолы и органические кислоты на всех стадиях процесса. Большая часть побочных продуктов, представляющих собой, преимущественно, производные ароматических углеводородов в процессе разделения накапливаются и формируют высококипящие кубовые продукты. Фенол же концентрируется в верхнем потоке колонны выделения ацетофеноновой (АЦФ) фракции, и его концентрация достигает 1,5 – 2,0 % мас. Фенол в составе данной фракции направляется на стадию гидрирования АЦФ и часть его уже в составе фракции МФК возвращается в технологическую цепочку производства. Фенол в присутствии кислотных или щелочных катализаторов достаточно легко вступает в реакции алкилирования и конденсации, что способствует повышению выхода высококипящих побочных продуктов. Кроме того обладая умеренной растворимостью в воде (а при температуре 66 °С неограниченной растворимостью), фенол частично переходит в воду, которая является продуктом реакции дегидратации МФК, а так же используется на ряде стадий технологической цепочки. Повышенное содержание фенола в сточных водах производства приводит к необходимости включения дополнительных мероприятий по снижению токсичности сточных вод [1,2]. Известны многочисленные методы очистки или выделения самого фенола от различных примесей: нейтрализацией фенолов основаниями с экстракцией примесей из получаемых растворов органическими растворителями [3], очистка за счет азеотропной отгонки с водяным паром [4], очистка с использованием различных адсорбентов [5-9]. Рассматриваемые процессы в большинстве своем многостадийны и достаточно затратны. Использование их оправдано, если речь идет о переработке потоков с высоким содержанием фенола. Задачей наших исследований было изучение возможности применения методов используемых для выделения и очистки фенола для извлечения небольших его концентраций из технологических потоков совместного производства стирола и оксида пропилена. Экспериментальная часть В качестве исходного сырья использовали: ацетофеноновая фракция, содержащая 74-78 % мас. АЦФ, 6,8-11 % мас. МФК и 1,5-1,75 % фенола; сульфированная ионообменная смола Lewatit

К 2420 (Lanxess, Германия); гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77. Эксперименты с использованием ионообменной смолы проводились на лабораторной установке в непрерывном режиме с использованием проточного реактора из стекла. Подачу сырья в реактор, заполненный катионообменной смолой, с заданным расходом осуществляли с помощью дозирующего насоса. Обогрев реактора осуществлялся подачей теплоносителя из термостата в обогревающий контур реактора. Отбор проб для анализов производился на линии выхода потока из реактора через 2 и 3 ч после выхода установки на заданный режим работы. Эксперименты с использованием гидроксида натрия или его растворов проводились на лабораторной установке периодического действия. После проведения операции по загрузке компонентов реактор соединяли с термостатом, включали перемешивающее устройство. Температуру реакционной массы поддерживали постоянной с точностью до $\pm 0,5$ °С подачей по гибким шлангам теплоносителя из термостата в «рубашку» реактора. Перемешивание осуществляли электрической мешалкой. За начало реакции принимали момент достижения реакционной смесью температуры, отличающейся от заданного значения не более, чем на 1 °С. Процесс проводили в течение до 6 часов в зависимости от выбранного режима. Протекание реакции прослеживали по конверсии фенола, для чего через определенные промежутки времени отбирали пробу реакционной смеси, предварительно отключив перемешивающее устройство. Определение состава исходной фракции и продуктов реакции проводился на хроматографе «Кристалл-2000» с пламенно-ионизационным детектором с использованием капиллярной колонки длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм с привитой фазой CP-WAX-52 CB. Пробы водно-щелочного слоя после проведения опытов по удалению фенола из ацетофеноновых фракций были исследованы методами ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре фирмы Perkin Elmer марки "Spectrum 100", в области спектра 400-4000 см⁻¹. Результаты и их обсуждение В качестве исходного сырья использовалась ацетофеноновая фракция, характеризующаяся максимальным содержанием фенола и невысокой концентрацией МФК. Известно, что при производстве фенола кумольным методом для очистки фенола от таких примесей как ацетофенон, окись мезитила прибегают к конденсации их с фенолом в присутствии кислотных или щелочных катализаторов. Основываясь на таком подходе, рассмотрен вариант использования для удаления фенола сульфированной ионообменной смолы. Выбор твердого кислотного катализатора был обусловлен тем, что при их применении нет необходимости в отдельной стадии последующего отделения реакционной массы от катализатора. Опыты с использованием ионообменной смолы проводились в температурном интервале от 70 до 105 °С и объемной скорости подачи сырья от 0,6 до 1,5 час⁻¹. Ограничение по температуре на данном этапе исследований связано с началом кипения используемой исходной смеси при температурах выше 110 °С. При

использовании катализатора Lewatit K 2420 в исследованном интервале не отмечено зависимости изменения концентрации фенола во фракции от объемной скорости подачи сырья. Обобщенные экспериментальные данные для серии опытов с объемной скоростью подачи сырья 1,0 час⁻¹ представлены в таблице 1. Таблица 1 – Экспериментальные данные по удалению фенола в присутствии сульфокатионита Lewatit K 2420

Показатель	Значение показателя	70 °С	80 °С	90 °С	105 °С
Конверсия фенола, %		29,4	40,4	54,8	84,0
Конверсия МФК, %		87,5	86,4	94,6	94,7
Выход стирола на разложившийся МФК, % мол.		25,4	36,3	41,2	32,6

Повышение температуры способствует снижению концентрации фенола в ацетофеноновой фракции (табл.1). Степень превращения фенола при этом возрастает от 29,4 % при 70 °С до 84,0 % при 105 °С. Факт снижения концентрации фенола с повышением температуры дает основание говорить о том, что снижение концентрации фенола связано именно его химическим превращением, а не простой сорбцией на ионообменной смоле. Но наряду с превращением фенола интенсивно протекает реакция дегидратации МФК с образованием стирола. В проведенных опытах конверсия МФК достигала 86-95 %. Было отмечено, что увеличение концентрации стирола в смеси не пропорционально снижению концентрации МФК. Расчеты показали, что выход стирола на превращенный МФК составлял всего от 25 до 41 %. То есть образующийся стирол, очевидно, вступает в реакцию полимеризации. В следующей серии экспериментов в качестве катализатора процесса конденсации фенола использовали гидроксид натрия. Твердую щелочь в количестве 0,1 и 0,5 % мас. предварительно растворяли в исходной АЦФ-фракции. Затем реакционную массу выдерживали при температуре 100 °С и постоянном перемешивании, периодически отбирая пробы на определение состава. По результатам анализов состава реакционной смеси снижения концентрации фенола не наблюдалось, то есть в рассматриваемых условиях фенол в присутствии щелочи как катализатора в реакцию конденсации с карбонильными соединениями не вступает. Вместе с тем концентрация бензальдегида снижается с ~ 0,67 % мас. до 0,06-0,07 % мас. уже за первый час реакции и сохраняется на этом уровне. Из представленной в научно-технической литературе информации известно, что для выделения фенола часто используют обработку фенолсодержащих потоков раствором щелочи. Поэтому была так же изучена возможность удаления фенола с использованием 10 % раствора гидроксида натрия. Опыты проводили при температурах 100, 80, 60 °С. Количество раствора гидроксида натрия составляло 10 % от массы исходной АЦФ-фракции. Так как исходные смеси не растворимы друг в друге реакционную массу выдерживали при интенсивном перемешивании, с периодическим отбором проб АЦФ-фракции для анализа. Действительно при обработке раствором гидроксида натрия в ацетофеноновой фракции происходит снижение концентрации фенола. Причем снижение наблюдалось в первые два часа

реакции. Результаты данной серии опытов за 2 часа реакции представлены в таблице 2. Таблица 2 – Экспериментальные данные при использовании раствора щелочи

Компоненты	Концентрация, % мас.	исх.	100 °С	80 °С	60 °С
Бензальдегид	0,623	0,079	0,109	0,067	АЦФ
АЦФ	73,332	73,479	73,051	73,667	МФК
МФК	4,896	4,997	4,902	4,934	Фенол
Фенол	0,927	0,156	0,122	0,113	Конверсия фенола, %

83,3 86,9 87,8 С понижением температуры со 100 до 60 °С повышается степень извлечения фенола, достигая максимального значения 87,8 % при температуре 60 °С. Как положительный момент можно отметить так же и то, что при обработке раствором гидроксида натрия наблюдается существенное снижение концентрации бензальдегида во фракции АЦФ. То, что фенол в данном случае переходит в виде фенолята натрия в водно-щелочной раствор, подтверждается анализами водного слоя реакционной смеси – содержание фенола в водном слое составляет на уровне 6,5 % мас. Так же в ИК-спектрах водного слоя обнаружены полосы поглощения связанные с деформационными колебаниями связи С-Н (695 см-1) и скелетными колебаниями связи С-С (1476 см-1) ароматического кольца и полоса поглощения 1264 см-1, характерная для связи (С-О-) фенолов.

Закключение Проведенные исследования показывают, что в условиях кислотного катализа может быть достигнута достаточно высокая степень извлечения фенола – более 80 %, но при этом наблюдается интенсивное разложение МФК и частичная полимеризация образующегося при этом стирола, что приводит к потерям целевого продукта – метилфенилкарбинола и в конечном итоге – стирола. Обработка же водной щелочью позволяет извлекать до 86-87 % фенола, без заметного протекания других нежелательных превращений. Кроме того, отмечено значительное снижение в ацетофеноновой фракции содержания бензальдегида, который является одним из источников образования тяжелокипящих побочных продуктов при производстве стирола гидропероксидным методом.