

Одной из химических стадий процесса совместного получения оксида пропилена и стирола (PO/SM), реализованного на ОАО « Нижнекамскнефтехим», является стадия жидкофазного каталитического эпоксицирования пропилен (П) гидропероксидом этилбензола ГПЭБ [1-3]. В промышленных условиях эпоксицирование пропилен проводят в изотермическом режиме в каскаде из трех реакторов смешения равного объема, используя гомогенный катализатор на основе молибдена. Рабочая температура 105 - 115°C, рабочее давление 2,5 - 3,3 МПа, молярное соотношение пропилен : ГПЭБ ~ 7 : 1, степень превращения ГПЭБ до 0,99 [1, 4]. Основным недостатком данного способа - неселективное разложение ГПЭБ, в результате чего выход ОП на поданный ГПЭБ не превышает ~ 90 % [1]. Поскольку рабочая температура эпоксицирования превышает критическую температуру пропилен (92,1 ± 0,8)°C, а рабочее давление ниже критического (4,6 ± 0,03) МПа [5], нецелевое превращение ГПЭБ можно связать с относительно низкой концентрацией пропилен в жидкой фазе. Отметим, что, несмотря на полувековой опыт эксплуатации подобных производств, в литературе отсутствует информация по влиянию параметров процесса эпоксицирования на растворимость пропилен. Опубликованные в работах [6-9] экспериментальные данные не позволяют количественно оценить концентрацию пропилен в жидкой фазе в условиях промышленного процесса, так как получены для бинарных систем пропилен - растворитель (парафиновые УВ С6 - С9, бензол, толуол, изопробилбензол, алифатические спирты С1 - С8, ацетон) при температурах не более 80°C и давлениях не более 0,8 МПа. В данной работе приведены результаты исследований по растворимости пропилен в модельных и промышленных жидких смесях на основе этилбензола и продуктов его окисления. Экспериментальная часть Для экспериментального исследования растворимости пропилен использовалась установка на базе реактора смешения периодического действия (объем 500 см<sup>3</sup>) с герметичным электроприводом. Материал реактора - нержавеющая сталь 12Х18Н10Т, перемешивание производится посредством винтовой мешалки (D = 32 мм, n = 1200 об/мин). Нагрев реактора переменным током через нихромовую обмотку, регулирование и измерение температуры осуществляется измерителем регулятором ТРМ 10 (класс точности 0,5), первичный преобразователь - термopара (градуировка ХК(L)); контроль давления - манометром (погрешность измерения ± 0,05 МПа). Порядок проведения эксперимента: загрузка растворителя в реактор по массе (при комнатной температуре); герметизация реактора; загрузка жидкого пропилен в реактор по объему самотеком из расположенной выше реактора мерной емкости с ценой деления шкалы 3,5 см<sup>3</sup> (при температуре жидкого пропилен ~ 0°C); нагрев реактора при перемешивании смеси до заданной температуры. Проба жидкости (для достижения равновесного состояния газ-жидкость экспозиция при рабочей температуре составляла не менее 10 минут), отбиралась через игольчатый вентиль в предварительно взвешенный приемник с

массой  $m_0$ , имеющий комнатную температуру (точность термостатирования  $\pm 1$  °C). Десорбирующийся из жидкости пропилен поступал в газометрическую бюретку (объем  $\sim 900$  см<sup>3</sup>, цена деления 2 см<sup>3</sup>, затворная жидкость - вода); отсчет объема выделившегося газа ( $V$ ) производился при установлении постоянного уровня затворной жидкости в бюретке, не изменяющегося при интенсивном перемешивании пробы; после замера объема газа приемник отсоединялся от установки и взвешивался (масса  $m_1$ ). Объем растворенного пропилена (без учета остаточного количества пропилена в жидкой фазе при парциальном давлении пропилена равном атмосферному давлению) рассчитывался по формуле: , где  $V_t$  - объем десорбированного газа при комнатной температуре и атмосферном давлении, дм<sup>3</sup>;  $V$  - объем вытесненной затворной жидкости, дм<sup>3</sup>;  $\rho_{ж}$  - плотность жидкости при комнатной температуре, кг/дм<sup>3</sup>;  $V_{ж}$  - объем жидкой пробы при комнатной температуре, дм<sup>3</sup>. Для пересчета объема  $V_t$  на нормальные условия (давление 760 мм рт. ст.; температура 0°C) использовалась формула [10]: где  $V_{н.у.}$  - объем при нормальных условиях, дм<sup>3</sup>;  $V_t$  - замеренный объем, дм<sup>3</sup>;  $P$  и  $P_{воды}$  - атмосферное давление и давление паров воды при температуре измерения, мм. рт. ст.;  $t$  - температура затворной жидкости и газа на момент измерения (приравнивалась к комнатной). Растворимость газа в размерности «моль пропилена на 1 кг растворителя» рассчитывалась по формуле: где  $C_m$  - моляльная концентрация пропилена;  $m_{ж}$  - масса жидкой пробы, кг.

Эксперименты по эпоксидированию пропилена выполнялись на этой же установке в присутствии комплексного молибденового катализатора [11]. Для определения содержания ГПЭБ в сырье и продуктах реакции использовался объемный метод анализа (йодометрия) [12], содержание оксида пропилена определялось методом ГЖХ (хроматограф HP 6890, детектор по теплопроводности, газ-носитель гелий; колонка HP-INNOWAX, длина - 30 м; диаметр - 0,25 мм). Обсуждение результатов

Воспроизводимость использованной методики иллюстрируется данными табл. 1. Таблица 1- Растворимость пропилена в этилбензоле (массовое соотношение пропилен/этилбензол =1,2:1)  $t$ , °C  $P$ , МПа  $C_m$ , моль/кг 21,0 0,80 25,6  $\pm$  1,9 ( $n = 3$ ) 80,0 2,40 19,4  $\pm$  1,1 ( $n = 3$ ) Как видно из табл. 1, при минимальном количестве параллельных определений относительная погрешность методики в интервале исследованных температур не превышает 8 %. Результаты экспериментов с использованием в качестве растворителя промышленного укрепленного оксидата ЭБ (содержание ГПЭБ 24 %-мас.) и модельных бинарных растворов на основе этилбензола и продуктов его окисления (1-фенилэтанола и метилфенилкетона) показали, что в исследованном диапазоне температур состав жидкой фазы практически не влияет на растворимость пропилена (рис. 1). Обобщенные результаты экспериментов по всем растворителям, выполненные при фиксированном массовом соотношении пропилен -

растворитель равном 0,5 : 1 (соответствует массовому соотношению пропилен - оксидат ЭБ, используемому в промышленных условиях при молярном соотношении П : ГПЭБ ~ 7 : 1) приведены на рис. 2. Рис. 1 - Растворимость пропилена в зависимости от состава растворителя (погрешность по ординате  $\pm 8\%$ ) ;  $t = 90^\circ\text{C}$ ;  $P = 2,25\text{ МПа}$ ; массовое соотношение пропилен / растворитель = 0,5 : 1

Рис. 2 - Влияние температуры на давление в системе и содержание пропилена в жидкой фазе (исходное соотношение по загрузке 11,9 моль СЗН6 на 1 кг растворителя); погрешность по ординате  $\pm 8\%$  Представленная на рис. 2 зависимость  $C_m = f(t)$  является полиномом второго порядка  $y = -3,979 \times 10^{-4}x^2 + 1,904 \times 10^{-2}x + 11,860$ , с погрешностью аппроксимации не превышающей 3%.

Как видно, в исследованном температурном диапазоне увеличение температуры приводит к росту общего давления в системе ~ с 1 до 3 МПа, что коррелирует со снижением количества растворенного пропилена ~ с 12 до 9 моль/кг. При этом даже при температуре  $110^\circ\text{C}$  основная доля пропилена (~ 70 %) находится в жидкой фазе. Пересчет данных по растворимости показал, что при исходной загрузке компонентов в молярном соотношении СЗН6 : ГПЭБ  $\approx 7 : 1$ , фактическое соотношение реагентов в растворе при  $110^\circ\text{C}$  меньше и составляет  $\approx 5 : 1$ . Очевидно, что занижение фактического соотношения реагентов в растворе можно компенсировать увеличением загрузки пропилена. Приведенные в табл. 2 результаты экспериментов по эпоксицированию пропилена в периодических условиях свидетельствуют в пользу данного вывода: увеличение исходного соотношения СЗН6 : ГПЭБ на 40-60 % сопровождается абсолютным увеличением конверсии и селективности на 2 - 4 %, что согласуется с ранее выполненными исследованиями [13, 14].

Таблица 2 - Влияние соотношения реагентов на показатели эпоксицирования, молярное соотношение  $M_0$ : ГПЭБ =  $3 \times 10^{-4}$ : 1

Соотношение по загрузке	t, °C	P, МПа	$\alpha$ ГПЭБ	S по ОП, %	моль СЗН6 на 1 кг р-ля
12,3	7,1	110	2,3	0,97	82
17,1	9,9	110	2,7	0,98	84
19,2	11,1	110	2,9	0,99	85

Из вышеизложенного материала можно сделать вывод о том, что используемое в промышленности молярное соотношение СЗН6 : ГПЭБ ~ 7 недостаточно и должно быть скорректировано в сторону увеличения.