

И. Р. Таймасов, Р. З. Шайхутдинов, Р. И. Калимуллин,
А. А. Петухов, А. П. Кирпичников

ПЕРЕРАБОТКА АЦЕТОФЕНОН СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В БЕНЗОЙНУЮ КИСЛОТУ

Ключевые слова: ацетофенон (АЦФ), ацетофенон содержащая фракция (АЦФФ), окисление, бензоат марганца, бензойная кислота (БК), ацетофенон содержащие углеводородные отходы, огневое обезвреживание отходов.

Изучено окисление АЦФ и отхода совместного производства стирола и оксида пропилена АЦФФ, с целью получения БК. Выбраны оптимальные условия окисления АЦФ кислородом воздуха в присутствии в качестве катализатора бензоата марганца. Установлено ингибирующее влияние этилбензола, являющегося одним из компонентов АЦФФ, на процесс образования БК. Результаты экспериментов подвергнуты статистическому анализу в пакете прикладных программ StatSoft Statistica. Установлены ограничения по содержанию АЦФ во фракции, направляемой на окислительную утилизацию. Предложена технологическая схема переработки АЦФФ до БК. Прибыль от внедрения разработки может составить 3800 руб с 1 тонны утилизируемой АЦФФ.

Keywords: acetophenone (ACP), acetophenone-containing fraction (ACPF), oxidation, manganese benzoate, benzoic acid (BA), acetophenone-containing hydrocarbon waste, fire sterilization of waste.

The oxidation of ACP and ACPF (the waste of a process for the joint production of styrene and propylene oxide) for the purpose of BA obtaining is investigated. There are founded optimal conditions of ACP air oxidation in the presense of manganese benzoate in the capacity of catalyst. It is established, that ethylbenzene, the co-component of ACPF, has inhibitory effect on the formation of BA.

We carried out statistical analysis of experimental findings, using StatSoft Statistica (version 10.0) application package. We determined the restrictions of ACP concentration in the ACPF, guided to oxidative materials recovery. Flow-chart of ACPF to BA conversion was suggested. Implementation of it can bring in about 3800 roubles profit from one tonne of utilizable ACPF.

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 моляр-

ной 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

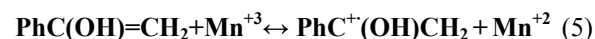
При жидкофазном каталитическом окислении в среде жирных алифатических кислот АЦФ легко превращается в бензойную кислоту. Катализаторами в этом случае служат органические соли марганца или смешанные кобальт-марганцевые катализаторы. Окисление АЦФ без кислотного растворителя в присутствии резината марганца также ведет к образованию бензойной кислоты и при этом протекают следующие основные химические реакции:



В литературе [1-5] приводится механизм каталитического окисления ацетофенона, включающий стадии: енолизации кетона



взаимодействие енола с катализатором в высшей валентной форме



полученный радикал реагирует с кислородом с образование перацильного радикала:



затем перацильный радикал взаимодействует с низшей валентной формой катализатора:



На следующей стадии кетогидропероксид дает молекулярные продукты



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, дифенилпропанол, 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

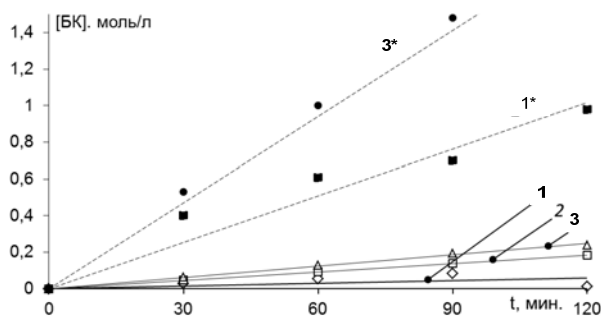


Рис. 1 - Влияние температуры на накопление БК в оксидате. Температура $^\circ\text{C}$: 1 - 110, 2 - 120, 3 - 130, 1* - 110 $^\circ\text{C}$, 3* - 130 $^\circ\text{C}$.

Катализатор-бензоат Мп, 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. Объемная скорость подачи воздуха - 200 ч^{-1}

марганца, равная 0,05 % масс и объемная 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, $^\circ\text{C}$; 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 ЭБ_0 и БК_0 были исключены из дальнейшего анализа.

Следует отметить довольно сильную отрицательную связь между начальной концентрацией этилбензола ЭБ_0 и накоплением бензойной кислоты БК_k 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	Оценки 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 оксиданта 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 *БК*, 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 соответствии, с которой АЦФФ поступает на окисление с образованием БК содержащей фракции. В последующем путем отгона легколетучих компонентов получается фракция адгезива для битумов различных марок.

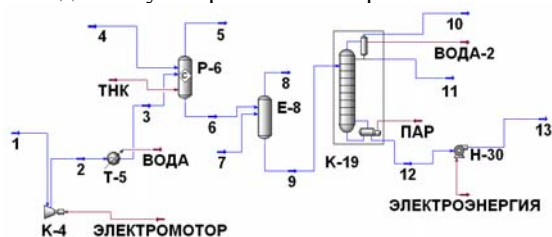


Рис. 2

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.

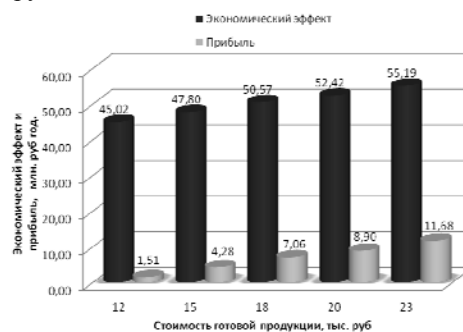


Рис. 3 - Экономические показатели процесса производства фракции БК на основе АЦФФ

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.

Литература

1. Кирпичников, П.А., В.В. Береснев, Л.М. Попова. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука. Уч. для ВУЗов: Издательство: Химия, - : 1986
2. Лебедев, Н.Н., Дигуров Н.Г., Каширский В.Ф. Деп. статья №2114-Деп., МХТИ, М., 1976.
3. Шакиров, Ф.Х. Дисс...к.т.н., Казань, КХТИ, 1987, 132 с.
4. Галлиев, Р.Г. Дисс...д.т.н., Казань, КХТИ, 2000. 52 с.
5. Шайхутдинов, Р.З. Дисс...к.т.н., Казань, КГТУ, 2011, 139 с

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант № 12-03-97022.