

С. В. Мазанов, А. У. Аетов

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

Ключевые слова: пропиленгликоль, водный сток, утилизация, сверхкритическое водное окисление, химическое потребление кислорода.

Несмотря на свою относительную безопасность, пропиленгликоль требует эффективной утилизации из-за потенциального вреда для здоровья. Традиционные методы утилизации, включая рекуперацию, сжигание и регенерацию, обладают высокими энергозатратами и могут создавать дополнительные экологические проблемы, такие как образование токсичных остатков. Современные исследования направлены на поиск более эффективных и экономически выгодных технологий. Перспективными альтернативами традиционным методам являются сверхкритические флюидные (СКФ) технологии, включая сверхкритическое водное окисление (СКВО). Эти методы обеспечивают глубокое окисление органических соединений в условиях высокой температуры и давления, что позволяет превращать их в безвредные продукты, такие как углекислый газ и вода. СКФ технологии отличаются высокой эффективностью и низким негативным воздействием на окружающую среду, что делает их привлекательными для промышленного применения, в частности, на базе ПАО «Нижнекамскнефтехим» для обработки водного стока, содержащего пропиленгликоль. В статье представлены результаты исследований сверхкритического водного окисления пропиленгликоля, который используется в качестве модельной жидкости для тестирования установки и методики процесса. Пропиленгликоль также является частью органического состава водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим», образующегося в процессе эпоксицирования пропилена с гидропероксидом этилбензола, который применяется для совместного производства оксида пропилена и стирола. Процесс окисления проводился при температуре в диапазоне 653–748 К и давлении 25 МПа. Время реакции составляло около 30 минут, а коэффициент избытка кислорода варьировался от 2 до 4. Эффективность окисления оценивалась по химическому потреблению кислорода.

S. V. Mazanov, A. U. Aetov

OXIDATION OF PROPYLENE GLYCOL UNDER SUPERCRITICAL FLUID CONDITIONS

Keywords: propylene glycol, water runoff, disposal, supercritical water oxidation, chemical oxygen demand.

Despite its relative safety, propylene glycol requires effective disposal due to potential harm to health. Traditional disposal methods, including recovery, incineration, and regeneration, have high energy costs and can create additional environmental problems, such as the formation of toxic residues. Modern research is aimed at finding more efficient and cost-effective technologies. Promising alternatives to traditional methods are supercritical fluid (SCF) technologies, including supercritical water oxidation (SCWO). These methods provide deep oxidation of organic compounds under high temperature and pressure, which allows them to be converted into harmless products such as carbon dioxide and water. SCF technologies are characterized by high efficiency and low negative impact on the environment, which makes them attractive for industrial application, in particular, at PAO Nizhnekamskneftekhim for treatment of water discharge containing propylene glycol. The article presents the results of studies of supercritical aqueous oxidation of propylene glycol, which is used as a model fluid for testing the installation and the process methodology. Propylene glycol is also part of the organic composition of the water effluent of PJSC Nizhnekamskneftekhim, formed during the epoxidation of propylene with ethylbenzene hydroperoxide, which is used for the joint production of propylene oxide and styrene. The oxidation process was carried out at a temperature in the range of 653–748 K and a pressure of 25 MPa. The reaction time was about 30 minutes, and the oxygen excess coefficient varied from 2 to 4. The oxidation efficiency was estimated by the chemical oxygen demand.

Введение

1,2-Пропиленгликоль — бесцветная вязкая жидкость со слабым характерным запахом, сладковатым вкусом, обладающая гигроскопическими свойствами [1]. Пропиленгликоль сложно назвать ядовитым веществом с химической точки зрения. Он является синтетическим соединением, которое синтезируют в лабораторных условиях или извлекают из нефтепродуктов. Он не токсичен в отличие от этиленгликоля, но входит в состав, например, антифриза и других продуктов, которые могут быть вредны для человеческого организма. Поэтому данное вещество подлежит обязательной утилизации. Это непростая процедура, которая проводится при наличии специфического оборудования и техники в отведенных для этого полигонах. Основными методами утилизации пропиленгликоля являются [2]:

- рекуперация и сжигание;

- регенерация, которая проводится путем перегонки с последующим сжиганием образовавшегося твердого остатка;
- применение в качестве альтернативной формы топливного вещества.

В случае очистки водного стока, содержащего более 1 % масс органических включений от пропиленгликоля, она может быть осуществлена с помощью таких традиционных процессов, как дистилляция, жидкостная экстракция и, наконец, термическое обезвреживание. Однако, дистилляционный процесс применительно к разбавленным водным растворам крайне энергозатратен. Существенным недостатком процесса жидкостной экстракции является практически обязательное наличие в обработанной воде остаточных растворов, обуславливающих прежние проблемы. Процесс термического обезвреживания не

на 26 проб. Сущность метода измерения ХПК заключается в обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при заданной температуре в присутствии сульфата серебра (катализатора окисления) и сульфата ртути (II), используемого для снижения влияния хлоридов. Значение ХПК в заданном диапазоне концентраций осуществлялось путем измерения оптической плотности исследуемого раствора при заданном значении длины волны 430 или 605 нм (в зависимости от диапазона измерения) с использованием градуировочной зависимости оптической плотности раствора от значения ХПК.

По результатам оценки ХПК рассчитана степень превращения (X) по формуле:

$$X = 1 - \frac{ХПК_{кон}}{ХПК_{нач}}, \quad (1)$$

где $ХПК_{нач}$ – ХПК пропиленгликоля, а $ХПК_{кон}$ – значение ХПК после осуществления процесса окисления пропиленгликоля.

Избыток использованного кислорода α рассчитан по следующему уравнению:

$$\alpha = \frac{|O_2|_ф}{|O_2|_c}, \quad (2)$$

где $|O_2|_ф$ – фактическая концентрация кислорода (кислород в воздухе), подаваемого в реактор, ммоль/л; $|O_2|_c$ – стехиометрическая (теоретическая) концентрация кислорода на основе ХПК пропиленгликоля, ммоль/л.

Результаты и обсуждение

Экспериментальное исследование реакции СКВО водного раствора пропиленгликоля проведено в температурном интервале 653 – 748 К, при давлении 25 МПа, длительностью 30 мин с коэффициентами избытка кислорода 2÷4.

Результаты по определению ХПК и степени превращения (X) рассчитаны для всего массива экспериментальных данных и представлены на рис. 3, 4.

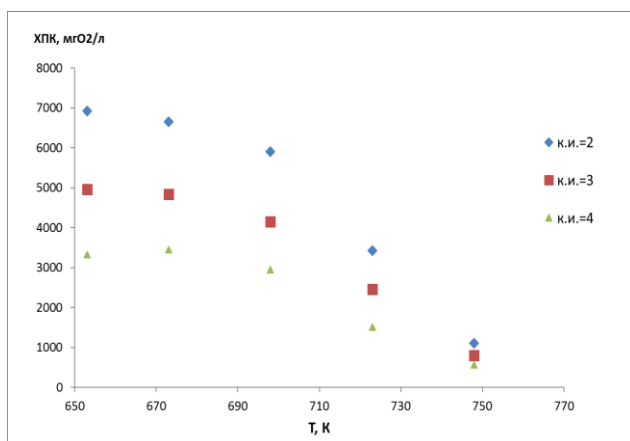


Рис. 3 - ХПК образцов продукта реакции окисления пропиленгликоля как функция температуры и величины избытка кислорода

Fig. 3 – COD of propylene glycol oxidation reaction product samples as a function of temperature and oxygen excess value

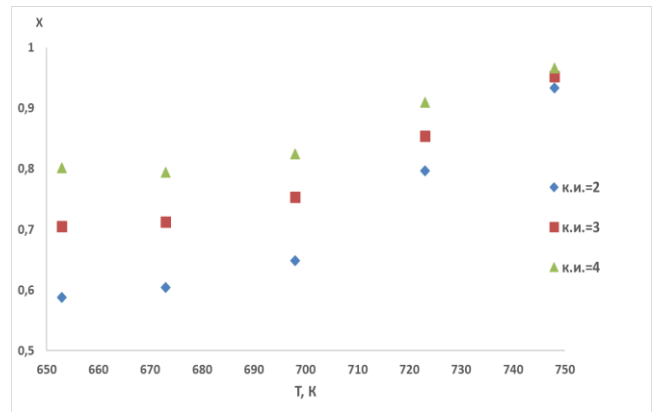


Рис. 4 – Степень превращения образцов в продукты реакции, как функция температуры и избытка кислорода

Fig. 4 – Degree of transformation of samples into reaction products as a function of temperature and oxygen excess

Анализ полученных данных (рис. 3, 4) показывает, что избыток кислорода и температура реакции на результаты оказывают существенное воздействие. Так, увеличение этих двух факторов приводит к снижению ХПК (рис. 3), а, следовательно, и к повышению степени эффективности (рис. 4). При повышении температуры до около 700 К химическое потребление кислорода (ХПК) образцов продукта реакции постепенно уменьшается. Однако, при дальнейшем увеличении температуры выше данного значения, наблюдается резкое падение ХПК. Общее снижение значения ХПК достигает 30-кратного изменения, с 16800 мгО₂/л для чистого пропиленгликоля, до 560 мгО₂/л для образца, полученного при 748 К и коэффициенте избытка кислорода, равном 4. Все значения ХПК, полученные ниже отметки 1000 мгО₂/л, соответствуют требованиям к технической воде.

Заключение

Окисление 1,2-пропиленгликоля осуществлено в СКФ условиях, характеризуемых давлением 25 МПа и диапазоном температур 653-748 К, при степени избытка кислорода, равном 2÷4. Установлено снижение содержания пропиленгликоля в реакционной смеси. Высокие значения температуры проведения реакции тормозят процесс промышленной реализации процесса с участием воды в сверхкритическом состоянии.

Благодарности

Данная работа осуществлена при поддержке гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Рес-

публики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (соглашение №115/2024-ПД).

DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.278.107> .

Литература

1. Z. Fu, Y. Sh. Zhang, G. Ji, A. Li. *Chemosphere*. **350**, 1-10 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151244> .
2. T.-T. Kao, M.-Ch. Wang, Y.-H. Chen, Y.-T. Chung, P.-A. Hwang. *Processes*. **9**, 5, 1-13 (2021). DOI: <https://doi.org/10.3390/pr9050894> .
3. Р.А. Каюмов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров. *Утилизация молибденсодержащего отхода с использованием сверхкритических флюидных сред*. Изд-во «Бриг», Нижнекамск, 2016. 143 с.
4. O. N. Fedyaeva, A. A. Vostrikov. *Russ. J. of Phys. Chem. B*. **6**, 7, 844-848 (2012).
5. Ф. М. Гумеров, *Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность*. Изд-во Академии наук РТ, Казань, 2019. 439 с.
6. А.У. Аетов, Ю.Д. Мельник, Н.С. Гаврилов. *Вестн. технолог. универ.* **26**, 4, 24-28 (2023).
7. А.У. Аетов, Ю.Д. Мельник, Н.С. Гаврилов. *Вестн. технолог. универ.* **26**, 4, 33-37 (2023).
8. А.У. Аетов, Р.А. Усманов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров. *Цветные металлы*. **7**, 68-73 (2020). DOI: [10.17580/tsm.2020.07.09](https://doi.org/10.17580/tsm.2020.07.09) .
9. J. Yang, W. Shu Zhong, Y. Li, Zh. Jiang, J. Zhang, D. Xu, K. Wang. *Materials Letters*. **263**, 1-3 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127218>
10. O. N. Fedyaeva, A. A. Vostrikov. *Russ. J. of Phys. Chem. B*. **6**, 7, 1070–1077 (2017).
11. А.У. Аетов, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Р.Р. Габитов, М.С. Курбангалеев. *Вестн. технолог. универ.* **19**, 20, 34-37 (2016).
12. S.V. Mazanov, Q.M. Phan, A.U. Aetov, et al. *J. Symmetry*. **15**, 2, 1-23 (2023). DOI: <https://doi.org/10.3390/sym15020340> .
13. С.В. Мазанов, К.М. Фан, А.У. Аетов, и др. *Экология и промышленность России*. **4**, 10-16 (2023). DOI: [10.18412/1816-0395-2023-4-10-16](https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-4-10-16) .
14. Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipo. *J. Chem. Therm.* **152**, 1-15 (2021).
15. Y. Yao, Zh. Chen, Q. Chen, D. Li, Zh. Xie, Y. Zhou, X. Xiong, Y. Xu. *Water Air Soil Pollut.* **229**, 102, 1-13 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3751-z> .
16. J. Yang, W. Shu Zhong, L. Jie, X. Hai Tao, Zh. Yi Shu, X. Dong Hai. *Solid State Phenomena*. **278**, 107-111 (2018).

References

1. Z. Fu, Y. Sh. Zhang, G. Ji, A. Li. *Chemosphere*. **350**, 1-10 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151244> .
2. T.-T. Kao, M.-Ch. Wang, Y.-H. Chen, Y.-T. Chung, P.-A. Hwang. *Processes*. **9**, 5, 1-13 (2021). DOI: <https://doi.org/10.3390/pr9050894> .
3. R.A. Kayumov, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov. *Utilization of molybdenum-containing waste using supercritical fluid media*. Brig Publishing House, Nizhnekamsk, 2016. 143 p.
4. O. N. Fedyaeva, A. A. Vostrikov. *Russ. J. of Phys. Chem. B*. **6**, 7, 844-848 (2012).
5. F. M. Gumerov, *Supercritical Fluid Technologies. Economic Feasibility*. Publishing House of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan, Kazan, 2019. 439 p.
6. A. U. Aetov, Yu. D. Melnik, N. S. Gavrilov. *Herald of Technological University*. **26**, 4, 24-28 (2023).
7. A. U. Aetov, Yu. D. Melnik, N. S. Gavrilov. *Herald of Technological University*. **26**, 4, 33-37 (2023).
8. A. U. Aetov, R. A. Usmanov, S. V. Mazanov, F. M. Gumerov. *Non-ferrous Metals*. **7**, 68-73 (2020). DOI: [10.17580/tsm.2020.07.09](https://doi.org/10.17580/tsm.2020.07.09) .
9. J. Yang, W. Shu Zhong, Y. Li, Zh. Jiang, J. Zhang, D. Xu, K. Wang. *Materials Letters*. **263**, 1-3 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127218>
10. O. N. Fedyaeva, A. A. Vostrikov. *Russ. J. of Phys. Chem. B*. **6**, 7, 1070–1077 (2017).
11. A.U. Aetov, S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, M.S. Kurbangaleev. *Herald of Technological University* ,**19**, 20, 34-37 (2016).
12. S.V. Mazanov, Q.M. Phan, A.U. Aetov, et al. *J. Symmetry*. **15**, 2, 1-23 (2023). DOI: <https://doi.org/10.3390/sym15020340> .
13. S.V. Mazanov, K.M. Fan, A.W. Aetov, etc. *Ecology and industry of Russia*. **4**, 10-16 (2023). DOI: [10.18412/1816-0395-2023-4-10-16](https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-4-10-16) .
14. Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipo. *J. Chem. Therm.* **152**, 1-15 (2021).
15. Y. Yao, Zh. Chen, Q. Chen, D. Li, Zh. Xie, Y. Zhou, X. Xiong, Y. Xu. *Water Air Soil Pollut.* **229**, 102, 1-13 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3751-z> .
16. J. Yang, W. Shu Zhong, L. Jie, X. Hai Tao, Zh. Yi Shu, X. Dong Hai. *Solid State Phenomena*. **278**, 107-111 (2018). DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.278.107> .

© С. В. Мазанов – к.т.н., доцент кафедры Теоретических основ теплотехники (ТОТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, serg989@yandex.ru; А. У. Аетов – старший преподаватель кафедры ТОТ, КНИТУ, aetovalmaz@mail.ru.

© S. V. Mazanov – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Theoretical Foundations of Thermal Engineering (TFTE), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, serg989@yandex.ru; A. U. Aetov – Senior Lecturer, the TFTE department, KNRTU, aetovalmaz@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 14.02.25.

Дата принятия рукописи в печать – 18.03.25.