

Основной способ промышленного синтеза ацетона (АЦ) – совместный процесс получения фенола (Ф) и ацетона через гидропероксид изопропилбензола[1]. В настоящее время главное направление переработки продуктов данного производства – синтез бисфенола, являющегося сырьем для получения поликарбонатов. Вследствие того, что на получение бисфенола расходуется порядка 1 моль АЦ на 2 моль Ф, образуется значительный избыток АЦ, который не имеет постоянного рынка сбыта. Очевидно, что в таких условиях изыскание путей дальнейшей переработки АЦ является актуальной задачей. Известны несколько направлений, включающие как обязательную стадию реакцию гидрирования карбонильной группы АЦ. Получаемый в результате изопропиловый спирт (ИПС) может, во-первых, быть реализован как товарный продукт, используемый в качестве растворителя, экстрагента, антифриза и т.д. Второе направление – использование ИПС в качестве самостоятельного алкилирующего агента при получении изопропилбензола. Третье – дегидратация ИПС до пропилена, который возвращается на стадию алкилирования бензола. Последний вариант реализован на производстве фирмы Mitsui Chemicals (Japan). По относительно недавно опубликованной информации (июнь 2010 года), из-за низкого спроса на ацетон, Mitsui Chemicals на заводе в префектуре Chiba увеличит переработку ацетона в пропилен от нынешних 50-60% до 100%» [2]. Проектная мощность данного производства составляет 230 тысяч тонн Ф и 138 тысяч тонн АЦ в год. Отметим, что исходя из сравнительной стоимости АЦ и ИПС на российском рынке (табл. 1), для нашей страны определенный интерес представляет и первое направление, по которому ИПС является конечным продуктом производства. Обзор рыночных цен проводился по данным портала «Пульс цен» [3]. Выборка осуществлялась по запросу «ацетон» и критериям: «технический», «высшего сорта», «отгружаемый в цистернах или бочках и других емкостях с объемом не менее 200 л». По запросу «изопропиловый спирт» отбор осуществлялся по критериям: «технический» или «абсолютированный», «отгружаемый в цистернах или бочках и других емкостях с объемом не менее 200 л». Рассматривались только цены оптовых торговых компаний, осуществляющих продажу крупными партиями. Таблица 1 - Цены на АЦ и ИПС на российском рынке на июнь 2013 г. Продукт Цена, тыс. руб/т с НДС Город предложения АЦ мин. 31 Казань макс. 59 Самара средняя* 43,2 - ИПС мин. 50 Дзержинск макс. 91,5 Челябинск средняя* 69,5 - Примечание: (*) - предложений по АЦ - 18, по ИПС - 12. Известно, что уже на этапе лабораторных исследований термодинамический анализ позволяет определить целесообразную область условий проведения реакции, обеспечивающую высокий выход целевого продукта. В настоящей работе мы приводим результаты такого анализа для системы АЦ + Водород + ИПС, включающей наиболее вероятные реакции с участием ИПС и продуктов его превращения. Целевая реакция: $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (I). Побочные реакции: Мономолекулярная дегидратация ИПС:

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{II})$; Межмолекулярная дегидратация ИПС
 $2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \leftrightarrow ((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\text{III})$; Гидрирование пропилена: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(\text{IV})$. Для оценки влияния параметров технологического процесса на положение равновесия реакций мы использовали величину теоретической равновесной степени превращения, рассчитанной по термодинамическим константам равновесия индивидуальных реакций $K_p = f(\Delta G)$. Расчеты выполнены в программе Mathcad (версия 14) для диапазона температур 100 - 327°C и давлений 0,1 - 0,5 МПа. Исходя из того, что в данных условиях приведенные давления компонентов много меньше 1, а приведенные температуры достаточно высоки, система рассматривалась как смесь идеальных газов. Для расчетов использовались опубликованные значения стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий участников реакций в идеальном газе при 298K [4], кроме энтропии диизопропилового эфира, величина которой была рассчитана по методу Бенсона [5]. Изменение энтальпии и энтропии реакции рассчитывалось как: где ΔH_{0298} и ΔS_{0298} – энтальпия и энтропия реакции при стандартных условиях, $\Delta C_p(T)$ – изменение теплоемкости при протекании реакции. При расчете использовались полиномиальные зависимости идеальной газовой теплоемкости от температуры для водорода и воды и дискретные значения C_p других участников реакций [4]. Во всех случаях дискретные значения теплоемкости для серии температур аппроксимировались полиномом третьей степени $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$. Для водорода и воды новый полином находили по следующему алгоритму: 1. Рассчитывались дискретные значения теплоемкости для температур 300 , 800K (с шагом 100 K) по известным полиномам [4]; 2. Полученные дискретные значения теплоемкости аппроксимировались полиномом третьей степени. Расчет равновесной степени превращения [6, 7, 8] на примере реакции гидрирования ацетона: молярный состав исходной смеси - ацетон - а, водород - b, изопропиловый спирт - c; величина равновесной степени превращения ацетона - «х». Тогда, при достижении равновесия в результате химической реакции молярный состав реакционной смеси: $a \cdot (1-x) \text{АЦ} + (b-a \cdot x) \text{H}_2 + (c+a \cdot x) \text{ИПС}$. Для газовой фазы константа равновесия реакции может быть выражена через парциальные давления компонентов (P_i): Парциальные давления компонентов в равновесной смеси по закону Дальтона: где $P_{\text{общ}}$ – общее давление в системе, N_i – число молей i-го компонента. Для данного примера в условиях равновесия: $S_{N_i} = a \cdot (1-x) + b - a \cdot x + c + a \cdot x = a \cdot (1-x) + b + c$; ; Проведя необходимые алгебраические преобразования, получаем выражение для константы равновесия: . Равновесную степень превращения ацетона получаем решая уравнение относительно x при заданных a, b, c и $P_{\text{общ}}$. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

t, °C	K _p I	K _p II	K _p III	K _p IV
100	0,9	12	1	10 ¹²
127	11	8	7	4
177	2	48	5	6
227	0,4	191	3	2
277	0,1	594	3	1
327	0,0	1526	2	

1•104 Очевидно, что для газофазного процесса нижняя граница температур будет определяться температурой кипения, которая при 1 атм составляет для АЦ 56,1°С для ИПС 82,3°С. Исходя из расчетов, рабочий диапазон температур для проведения целевой реакции ограничивается ~ 190°С (на верхней границе диапазона значение константы равновесия ~ 1). Так как в этом диапазоне температур термодинамически возможны все рассматриваемые побочные реакции, для практического использования следует подбирать катализатор, не обладающий дегидратирующей активностью. В противном случае можно ожидать образования значительного количества пропана. Влияние молярного соотношения реагентов и давления на равновесие целевой реакции иллюстрируется Рис. 1 - Влияние молярного соотношения АЦ : водород на равновесную степень превращения; $P = 1$ атм, 2. Рис. 1 - Влияние молярного соотношения АЦ : водород на равновесную степень превращения; $P = 1$ атм Рис. 2- Влияние общего давления на равновесную степень превращения; молярное соотношение АЦ:водород = 1:1 Как видно из рисунков, процесс газофазного гидрирования ацетона необходимо осуществлять при давлении не менее 5 атм, используя, как минимум, двукратный молярный избыток водорода по отношению к кетону.