

УДК 547-311

Исследование кинетики и разработка математической модели синтеза оксида пропилена в среде метанола

А. А. ОВЧАРОВ, С. М. ДАНОВ, А. В. СУЛИМОВ

Дзержинский политехнический институт,
филиал Нижегородского государственного технического университета,
ул. Гайдара, 49, Нижегородская обл., Дзержинск 606026 (Россия)

E-mail: epoxide@mail.ru

(Поступила 28.06.12)

Аннотация

Исследована кинетика эпексидирования пропилена водным раствором пероксида водорода в присутствии титансодержащего цеолита. Рассмотрено влияние на скорость процесса концентраций исходных веществ, продуктов реакции и температуры. На основании полученных экспериментальных данных предложена математическая модель процесса и рассчитаны константы скорости, адсорбционного равновесия и энергии активации реакций.

Ключевые слова: оксид пропилена, кинетическая модель, эпексидирование, титансодержащий цеолит

ВВЕДЕНИЕ

Оксид пропилена относится к числу важнейших продуктов основного органического и нефтехимического синтеза. Обладая высокой реакционной способностью, он легко вступает во взаимодействие с соединениями различных классов, что позволяет получать на его основе большое количество продуктов. Оксид пропилена используется для производства антифризов, растворителей, пластификаторов, моющих средств и др. [1]. Однако более 80 % получаемого оксида пропилена применяется для производства жестких и мягких полиуретанов. Благодаря уникальной совокупности физико-механических свойств, полиуретаны широко используются в различных отраслях промышленности: в строительстве, транспорте и др.

В настоящее время, по мнению большинства исследователей, наиболее перспективным представляется способ прямого жидкофазного эпексидирования пропилена водным раствором пероксида водорода в среде органического растворителя в присутствии гетероген-

ного титансодержащего катализатора [2, 3]. По оценкам европейских экспертов, в будущем восемь из десяти заводов по производству оксида пропилена будут базироваться на данной технологии. Отличительная особенность процесса заключается в том, что он проводится при умеренных температурах (30–60 °С), невысоких давлениях (6–8 атм) и экологичен, поскольку его основной побочный продукт – вода.

Целью данной работы было изучение кинетических закономерностей и получение математической модели процесса эпексидирования пропилена водным раствором пероксида водорода в среде метилового спирта на титансодержащем цеолите в условиях периодического реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: метиловый спирт квалификации “ч. д. а.” (ГОСТ 2222–95), оксид пропилена квалификации “ч.” (ГОСТ 23001–88), 33–34 % раствор пероксида водорода квалификации

“ос. ч.” (ТУ 2611-069-05807977-2006), пропилен (ГОСТ 25043-87).

Окисление пропилена (П) проводили в термостатируемом металлическом реакторе при 30–60 °С и интенсивном перемешивании (200–600 мин⁻¹). Отсчет времени начинали в момент добавления 0.38–1.96 моль/дм³ H₂O₂ к реакционной смеси, содержащей 1.47–2.91 моль/дм³ пропилена, 15.27–19.67 моль/дм³ метанола (М), содержание катализатора 4.74–5.13 г/дм³. В качестве катализатора использовали порошкообразный титансодержащий цеолит, полученный по методике, описанной в работе [4] (содержание Ti в пересчете на TiO₂ равно 3.16 %, соотношение Si/Ti = 25, размер пор 5.1 × 5.5 нм и 5.3 × 5.6 нм).

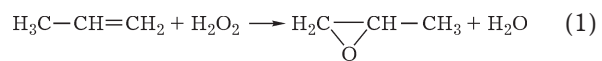
Продукты окисления идентифицировали по их масс-спектрам. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе “Кристалл МС”, снабженном масс-спектрометрическим детектором DSQ II фирмы Thermo Electron. Содержание оксида пропилена, 1-метокси-2-пропанола (1МП2), 2-метокси-1-пропанола (2МП1) и 1,2-пропандиола (ПП) определяли методом ГЖХ. Для ГЖХ-анализа использовали хроматограф “Хромос ГХ-1000”, снабженный пламенно-ионизационным детектором и стальной колонкой из нержавеющей стали диаметром 3 мм и длиной 3 м, заполненной носителем Chromaton-N-AW с нанесенной на него абсорбентом Carbowax 6000 (15 % от массы носителя). Содержание пероксида водорода в реакционных смесях контролировали йодометрическим титрованием.

Используемые методики оценены по результатам 5–7 параллельных опытов, их средняя квадратичная ошибка не превышала 5 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка математической модели представляет собой последовательность этапов, предполагающих термодинамический анализ процессов, составление схемы превращений, установление наиболее важных деталей механизма, а также построение кинетической модели и нахождение ее параметров на основе формального механизма реакций.

Образование целевого продукта проходит по реакции



Известно [5], что наиболее вероятный механизм процесса эпоксилирования основан на взаимодействии молекулы пероксида водорода с Ti-содержащими центрами катализатора и образованием активной формы катализатора – гидропероксокомплекса титана, стабилизированного молекулой растворителя. Образующийся таким образом пятичленный комплекс I далее участвует в процессе эпоксилирования пропилена с получением целевого продукта – оксида пропилена (рис. 1).

На основе проведенного термодинамического анализа (расчет значений изобарно-изотермических потенциалов) и полученных экспериментальных данных установлено, что в системе наряду с целевой реакцией (1) протекает ряд побочных процессов, приводящих к образованию незначительных количеств пропиленгликоля (2), 1-метокси-2-пропанола (3), 2-метокси-1-пропанола (4), а также реакция разложения пероксида водорода (5):

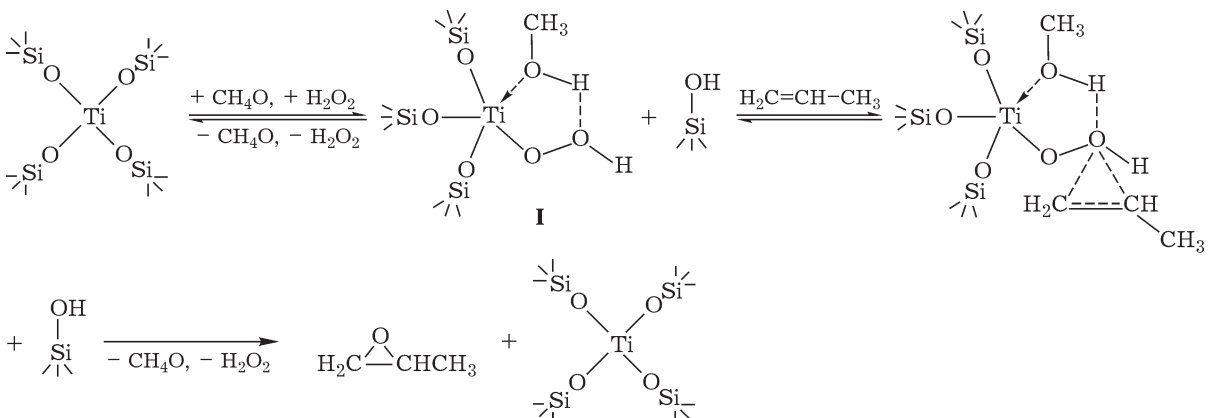
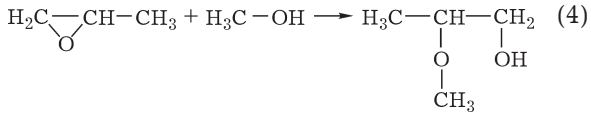
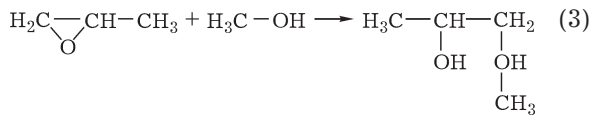
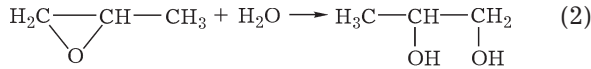
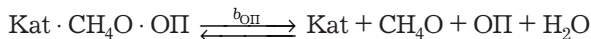
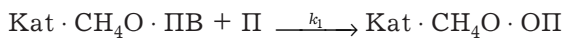
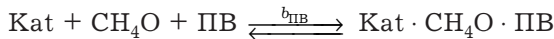


Рис. 1. Механизм эпоксилирования пропилена пероксидом водорода в среде метанола.



Экспериментально установлено, что образующийся оксид пропилена замедляет процесс эпексидирования. По-видимому, это обусловлено тем, что оксид пропилена адсорбируется на активных центрах катализатора и тем самым снижает долю свободной поверхности. Данный факт был учтен нами при построении кинетической модели.

Таким образом, в процессе эпексидирования условно можно выделить следующие стадии: адсорбция пероксида водорода активными центрами катализатора, поверхностная реакция и десорбция оксида пропилена. Причем каждая из этих стадий может быть лимитирующей. На основании совокупности полученных данных можно предложить следующий механизм окисления пропилена водным пероксидом водорода в присутствии титаносодержащего катализатора:



Для описания материального баланса изотермического реактора периодического действия, применяемого для синтеза оксида пропилена, использовали следующую систему дифференциальных уравнений:

$$dC_{\text{П}}/dt = -r_1$$

$$dC_{\text{ПВ}}/dt = -r_1 - 2r_5$$

$$dC_{\text{ОП}}/dt = r_1 - r_2 - r_3 - r_4$$

$$dC_{\text{В}}/dt = r_1 - r_2 + 2r_5$$

$$dC_{\text{ПГ}}/dt = r_2$$

$$dC_{\text{М}}/dt = -r_3 - r_4$$

$$dC_{1\text{МП}2}/dt = r_3$$

$$dC_{2\text{МП}1}/dt = r_4$$

$$dC_{\text{O}_2}/dt = r_5$$

На основе приведенной схемы превращения веществ разработана кинетическая модель процесса эпексидирования пропилена водным раствором пероксида водорода в среде метилового спирта. Математическая модель, описывающая скорости образования продуктов с учетом введенных допущений (лимитирующая стадия процесса – поверхностная реакция, протекающая между H_2O_2 , адсорбированном на поверхности катализатора, и пропиленом, находящимся в растворенном состоянии), имеет следующий вид:

$$r_1 = \frac{k_1 b_{\text{ПВ}} C_{\text{ПВ}} C_{\text{П}}}{1 + b_{\text{ПВ}} C_{\text{ПВ}} + b_{\text{ОП}} C_{\text{ОП}}} \quad m/v$$

$$r_2 = k_2 C_{\text{ОП}} C_{\text{В}} m/v$$

$$r_3 = k_3 C_{\text{ОП}} C_{\text{М}} m/v$$

$$r_4 = k_4 C_{\text{ОП}} C_{\text{М}} m/v$$

$$r_5 = k_5 C_{\text{ПВ}} m/v$$

где r_1 – скорость целевой реакции (1), моль/(л·с); r_2, r_3, r_4, r_5 – скорости побочных реакций (2)–(5), моль/(л·с); k_1, k_5 – константы скорости целевой и побочной реакции, л/(с·г); k_2, k_3, k_4 – константы скорости побочных реакций, л²/(моль·с·г); $b_{\text{ПВ}}, b_{\text{ОП}}$ – константы адсорбционного равновесия для пероксида водорода и оксида пропилена, л/моль; m – масса катализатора, г; V – объем реакционной смеси, дм³.

Температурную зависимость констант скоростей i для реакции (1)–(5) и констант адсорбционных равновесий для пероксида водорода ($b_{\text{ПВ}}$) и оксида пропилена ($b_{\text{ОП}}$) описывали уравнением Аррениуса и Вант-Гоффа соответственно:

$$k_i = k_{0i} \exp(-E_i/RT)$$

$$b_{\text{ПВ}} = b_{0\text{ПВ}} \exp(Q_{\text{ПВ}}/RT)$$

$$b_{\text{ОП}} = b_{0\text{ОП}} \exp(Q_{\text{ОП}}/RT)$$

где $k_{0i}, b_{0\text{ПВ}}, b_{0\text{ОП}}$ – предэкспоненциальные множители; E_i – энергия активации i -й реакции, Дж/моль; $Q_{\text{ПВ}}, Q_{\text{ОП}}$ – теплота адсорбции пероксида водорода и оксида пропилена соответственно, Дж/моль.

Для нахождения параметров уравнения проведено несколько серий экспериментов, отличающихся начальными условиями. В ходе исследования варьировались температура (30–60 °С), начальная концентрация пероксида водорода (0.63–1.90 моль/дм³), начальная концентрация пропилена (1.68–3.52 моль/дм³), концентрация оксида пропилена в начальный момент времени (0–1.64 моль/дм³), концент-

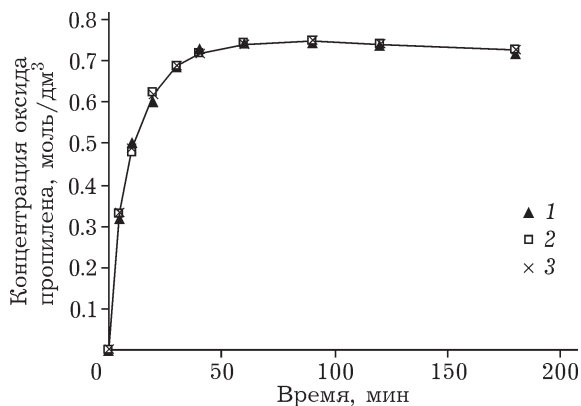


Рис. 2. Зависимость концентрации оксида пропилена от времени при различной скорости перемешивания ($C_{\text{оп}} = 1.68$ моль/дм³, $C_{\text{опв}} = 0.79$ моль/дм³, $C_{\text{ом}} = 19.07$ моль/дм³, температура 40 °С, содержание катализатора 4.82 г/л). Частота вращения мешалки, мин⁻¹: 200 (1), 400 (2), 600 (3).

рация метанола (14.09–19.07 моль/дм³) и содержание катализатора (4.74–5.13 г/дм³). При температуре 60 °С проведен эксперимент без добавления катализатора. В течение 30 мин изменение степени превращения пероксида водорода составило менее 0.5 %, на основании чего сделан вывод об отсутствии некаталитической реакции.

Для определения области протекания реакции эпексидирования пропилена водным раствором пероксида водорода с использованием в качестве катализатора титансодержащего цеолита в периодическом реакторе поставлена серия экспериментов с различной частотой вращения мешалки и с одинаковым

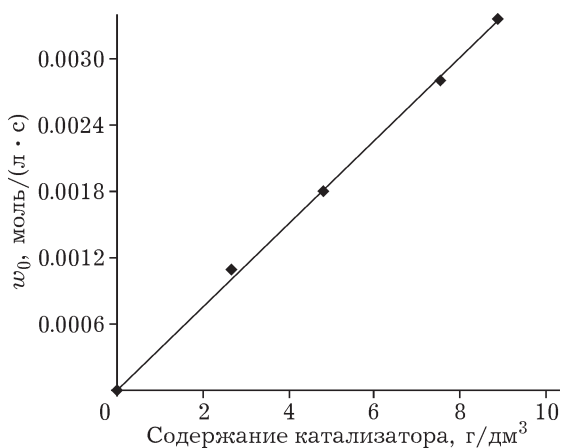


Рис. 3. Зависимость начальной скорости образования оксида пропилена от содержания катализатора в реакционной массе. $C_{\text{оп}} = 1.68$ моль/дм³, $C_{\text{опв}} = 0.79$ моль/дм³, $C_{\text{ом}} = 19.07$ моль/дм³, температура 40 °С.

начальным содержанием реагентов и катализатора (рис. 2). Видно, что при выбранных значениях частоты вращения мешалки (200–600 мин⁻¹) концентрация оксида пропилена в реакционной массе при прочих равных условиях не зависит от скорости перемешивания, т. е. реакция протекает в кинетической области. Дальнейшие эксперименты проводились при частоте вращения 200 мин⁻¹. Кроме того, зависимость начальной скорости процесса эпексидирования от содержания катализатора носит линейный характер (рис. 3), что также указывает на протекание реакции в кинетической области. Таким образом, процесс эпексидирования пропилена не лимитируется диффузионными торможениями.

Критерием оптимальности нахождения значений эффективных констант скоростей и констант адсорбционного равновесия служит условие обеспечения наименьшего значения функции F , определяемой соотношением

$$F = 1/n \sum_j \sum_i [(C_{ij}^a - C_{ij}^p) / C_{ij}^a]^2 v_{ij}$$

где n – число экспериментальных точек; C_{ij}^a и C_{ij}^p – экспериментальные и расчетные значения молярных концентраций компонентов соответственно; v_{ij} – массовый коэффициент. Суммирование проводилось по всем компонентам (индекс i) и по всем экспериментальным точкам каждого опыта (индекс j).

На первом этапе определения неизвестных параметров модели найдены константы k_{01} , $b_{\text{опв}}$, E_1 , $Q_{\text{пв}}$. Расчет осуществляли по начальным участкам кинетических кривых расходования пероксида водорода в опытах, проведенных при различных начальных концентрациях пероксида водорода и разных температурах. Такой подход позволяет нивелировать влияние образующегося оксида пропи-

ТАБЛИЦА 1

Параметры уравнений Аррениуса

Реакции	k_{0i}	$E_p \cdot 10^3$ Дж/моль
(1)	$(4.87 \pm 0.24) \cdot 10^2$ л/(с · г)	(35.95 ± 1.8)
(2)	$(4.95 \pm 0.25) \cdot 10^2$ л ² /(моль · с · г)	(59.42 ± 3.0)
(3)	$(5.31 \pm 0.27) \cdot 10$ л ² /(моль · с · г)	(56.74 ± 2.8)
(4)	$(6.41 \pm 0.32) \cdot 10$ л ² /(моль · с · г)	(56.03 ± 2.8)
(5)	$(2.93 \pm 0.15) \cdot 10$ л/(с · г)	(50.86 ± 2.5)

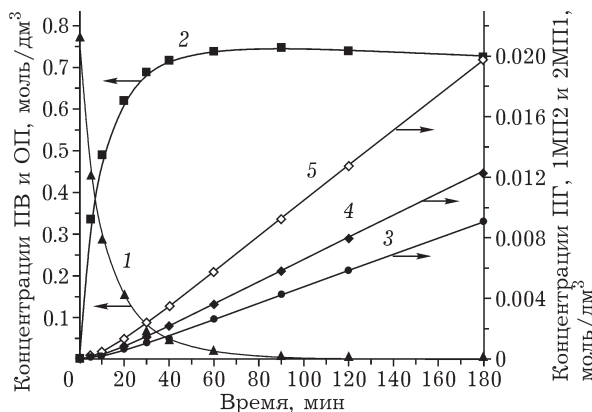


Рис. 4. Кинетические кривые эпексидирования пропиленна раствором 30 % H_2O_2 ($C_{OP} = 2.24$ моль/л, $C_{OPB} = 0.74$ моль/л, $C_{OMC} = 17.95$ моль/л, $T = 40$ °С, содержание катализатора 4.83 г/л): 1 – ПВ, 2 – ОП, 3 – ПГ, 4 – 1МП2, 5 – 2МП1; точки – экспериментальные значения, линии – расчетные значения.

лена и протекающих побочных реакций. При дальнейшей обработке полученных кинетических данных найденные константы использованы для определения значений оставшихся неизвестных параметров. При этом вычислены значения предэкспоненциальных множителей k_{02} , k_{03} , k_{04} , k_{05} , b_{0OP} , эффективных энергий активации E_2 , E_3 , E_4 , E_5 и теплота адсорбции оксида пропиленна Q_{OP} .

Результаты математической обработки представлены в табл. 1. Получены следующие параметры уравнений Вант-Гоффа: $b_{0PB} = (2.41 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$ л/моль, $b_{0OP} = (1.99 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ л/моль, $Q_{PB} = (15.76 \pm 0.79) \cdot 10^3$ Дж/моль, $Q_{OP} = (18.39 \pm 0.92) \cdot 10^3$ Дж/моль.

На рис. 4 представлены расчетные и экспериментальные данные по текущим концен-

трациям исходных реагентов и продуктов реакций. Видно, что данные хорошо согласуются между собой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная кинетическая модель позволяет проводить прогнозные расчеты состава реакционной массы при разных температурах, начальных соотношениях реагентов и определять влияние условий проведения процесса на селективность. Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о том, что система дифференциальных уравнений наиболее полно отражает реальный процесс жидкофазного эпексидирования пропиленна водным раствором пероксида водорода в присутствии титансодержащего гетерогенного катализатора. Кинетические данные, полученные в результате математического моделирования процесса эпексидирования пропиленна, могут быть использованы в инженерных расчетах реактора эпексидирования пропиленна водным раствором пероксида водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ашпина О., Ким С. // Chem. J. 2007. No. 6. P. 20–24.
- 2 Li G., Wang X., Yan H. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. Vol. 236. P. 1–7.
- 3 US Pat. No. 4410501, 1983.
- 4 Данов С. М., Сулимов А. В., Федосов А. Е., Овчаров А. А., Сулимова А. В. // Хим. пром-сть сегодня. 2009. № 5. С. 5–11.
- 5 Clerici M. G., Inoallina P. // J. Catal. 1993. Vol. 140. P. 71–83.