

На правах рукописи



4844826

ДАХНАВИ ЭЛЬДАР МУСА ОГЛЫ

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Dakhnavi'.

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА И АЦЕТОНА,
КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
В РЕАГЕНТЫ НЕФТЕДОБЫЧИ**

02.00.13 – Нефтехимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

2 8 АПР 2011

Казань – 2011

Работа выполнена в ГОУ ВПО
«Казанский государственный технологический университет»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Харлампиди Харлампий Эвклидович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Швец Валерий Федорович

доктор технических наук, профессор
Лиакумович Александр Григорьевич

доктор химических наук, профессор
Харитонов Александр Сергеевич

Ведущая организация: Учреждение Российской Академии наук
Институт нефтехимии и катализа РАН,
г.Уфа

Защита состоится 12 мая 2011 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.05 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседания Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Автореферат разослан «7» 04 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Потапова М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Необходимость усовершенствования технологии фенола связана с тем, что фенол является базовым продуктом химической промышленности. Более 96 % фенола в мире производится кумольным способом, который осуществляется в три стадии: бензол алкилируется пропиленом, полученный кумол окисляется до гидропероксида кумола (ГПК), далее при кислотном-каталитическом разложении ГПК превращается в фенол и ацетон. Эта технология впервые в мире была разработана и реализована в России. Первое производство по данной технологии пущено в 1949 году (СССР, Канада). Несмотря на отлаженную технологию и длительный опыт эксплуатации эффективность превращения кумола в фенол и ацетон не так высока: на тонну фенола перерасход кумола составляет более 250 кг. Выход фенола и ацетона находится на уровне $83 \pm 1\%$ и $85 \pm 1\%$, соответственно образуется более 20 % отходов от количества производимого фенола.

Появление новых привлекательных способов получения фенола, например прямым окислением бензола в фенол, и некоторые успехи в этой области создают серьезную конкуренцию кумольной технологии. Однако в ближайшие годы кумольная технология удержит позицию главного способа. Необходимо отметить, что возможности кумольной технологии еще не исчерпаны. Разработка и реализация новых технологий каталитического окисления кумола в промышленности значительно увеличила бы производительность существующих реакторов. Для реализации новых научных достижений в промышленности необходимы новые эффективные технологические схемы, способные использовать энергетический потенциал основных процессов данного производства, и комплексная переработка отходов в продукты промышленного назначения, например в нефтедобыче, в строительстве и т.д.

Основные стадии совместного производства фенола и ацетона протекают с выделением большого количества теплоты: на стадии окисления кумола более 750 кДж на кг превращенного кумола, а на стадии разложения – более 2000 кДж на кг превращенного ГПК. Несмотря на это, производство остается достаточно энергоемким (около 8 Гкал пара на 1 т фенола), что связано с отсутствием эффективных способов использования энергии химических реакций, разделения продуктов реакции, оптимального распределения рецикловых потоков производства. Утилизация энергии основных процессов может обеспечить существенное снижение прямых энергетических затрат производства, доля которых в себестоимости продуктов составляет более 30 %.

Существующая технология осложнена многократными рециклами потоков, что приводит к накоплению побочных продуктов в системе и снижению технологических показателей производства (скорости и селективности основных процессов, качества товарных продуктов), а также повышению энергоемкости производства за счет необходимости многократного нагрева, охлаждения рецикловых потоков и их транспортировки. Сокращение рецикловых потоков и их оптимальное перераспределение является важной задачей совместного производства фенола и ацетона.

Одной из актуальных проблем, в основе которых содержатся требования экологического характера, является проблема эффективной переработки отходов производства. За время существования совместного производства фенола и ацетона изначальная технология не подвергалась значительным изменениям. Усовершенствование отдельных процессов носило в основном единичный и локальный характер. Что касается отходов производства, то основное внимание было уделено необходимости переработки «фенольной смолы» – главного отхода производства. В то же время для других отходов, таких как водный раствор фенолята натрия и «гидрооксохлористого алюминия» (ГХА) не

существует эффективных способов переработки. Для повышения эффективности производства необходим системный подход: с одной стороны, усовершенствование существующей технологии, с другой – комплексная переработка указанных отходов в высоко-рентабельные коммерческие продукты. В настоящее время на российских предприятиях на тонну фенола образуется: $110 \div 130$ кг фенольной смолы, $80 \div 100$ кг водного раствора фенолята натрия, с которыми теряется более 70 кг фенола. При пересчете на Российский масштаб это составляет около 12000 тонн ежегодной потери фенола. Уменьшение отходов производства фенола и ацетона является актуальной задачей промышленности, которая может быть успешно решена путем оптимизации производства, внедрения передовых технологий и комплексной переработки отходов производства на востребованные продукты промышленного назначения.

Причиной образования большого количества отходов данного производства является низкая селективность основных стадий, главным образом стадии окисления кумола до ГПК и разложения последнего на фенол и ацетон. Образование большого количества побочных продуктов и ограниченная пропускная способность узлов окисления кумола и кислотного разложения ГПК не позволяют наращивать объемы производства фенола и ацетона. Поиск каталитической системы, сочетающей в себе высокую активность и селективность процесса окисления кумола и позволяющей увеличить производительность существующих или вновь проектируемых реакторов, является актуальной задачей совместного производства фенола и ацетона.

Целью работы является повышение эффективности совместного производства фенола и ацетона за счет увеличения производительности реактора окисления кумола и реактора разложения гидропероксида кумола, снижения энергоемкости производства и оптимизации работы основных аппаратов.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- исследовать производство и обработать статистический материал в разные периоды работы предприятия, выявить слабые узлы производства;
- найти способы повышения скорости и селективности процесса окисления кумола, выявить роль иницирующих добавок и гидродинамической обстановки в реакторах окисления;
- найти активные каталитические системы для селективного окисления кумола до гидропероксида, изучить влияние технологических параметров на эффективность применения катализатора;
- установить кинетическую схему реакции окисления кумола в присутствии предлагаемого катализатора, разработать математическую модель каталитического окисления с целью управления и оптимизации промышленного процесса;
- определить степень влияния среды на процесс кислотно-каталитического разложения ГПК до фенола и ацетона, найти способы повышения пропускной способности узла разложения, эффективного управления и безопасного ведения процесса;
- разработать математическую модель кислотно-каталитического разложения ГПК с целью управления и оптимизации промышленного процесса;
- найти способы рекуперации тепла химических реакций на стадиях окисления кумола и разложения ГПК, снижения потери фенола и энергоемкости производства;
- выявить роль примесей технического кумола таких, как этилбензол и н-пропилбензол, и уменьшить их отрицательное действие в производстве фенола и ацетона, определить пути повышения качества товарного фенола и ацетона;

- найти квалифицированное применение побочным продуктам и отходам производства, таким как альдегидная фракция, водный раствор фенолята натрия и водный раствор ГХА;
- разработать комплекс мероприятий и принципы повышения эффективности совместного производства фенола и ацетона.

Научная новизна. Разработаны принципы усовершенствования и повышения эффективности совместного производства фенола и ацетона, в основе которых лежит исследование влияния каталитических систем на процесс окисления кумола, и растворителей на процесс кислотно-каталитического разложения гидропероксида кумола, а также комплексная переработка отходов производства и комплекс мероприятий по снижению энергоемкости.

Впервые в отработанном воздухе промышленных реакторов окисления кумола обнаружен метан, который образуется по предложенному нами механизму путем диспропорционирования алкоксильного радикала кумола на метильные радикалы, взаимодействующие далее с гидропероксидом и/или углеводородом. Определены кинетические и термодинамические параметры этой реакции. Предложен алгоритм оперативного контроля скорости и селективности процесса окисления кумола в промышленных реакторах путем автоматического анализа отработанного воздуха на содержание кислорода и метана.

Получены кинетические характеристики окисления кумола в присутствии катализатора 2-этилгексаноата кобальта (II) в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Установлено, что при больших степенях конверсии кумола ($25 \pm 5\%$), приемлемых для производства, наибольшая селективность по гидропероксиду достигается при концентрации катализатора $(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Разработана математическая модель, адекватно описывающая процесс каталитического окисления до глубоких конверсий кумола, которая может служить базой для оптимизации промышленного процесса.

Впервые установлена корреляция между скоростью разложения ГПК и параметрами растворителей. Определено, что в зависимости от параметров среды лимитирующая стадия процесса кислотного разложения ГПК может меняться. Выявлены причины ускорения и торможения реакции кислотного разложения ГПК, заключающиеся прежде всего в наличии разных форм конфигураций гидропероксида и различной активности катализатора, проявляющиеся в зависимости от параметров среды. Впервые процессов данного класса предложен способ активации серной кислоты в углеводородной среде путем предварительного растворения ее в слабой органической кислоте. Такой способ активации серной кислоты увеличивает эффективную константу скорости разложения ГПК в среде кумола более чем на два порядка, что значительно упрощает существующую технологическую схему и снижает энергоемкость производства.

Впервые методом квантово-химического исследования установлена очередность всех значимых стадий превращения ГПК до фенола и ацетона.

Для повышения селективности и производительности узла разложения ГПК предложено организовать ступенчатую подачу ГПК в каскад реакторов-теплообменников. Разработана универсальная математическая модель, позволяющая рассчитать концентрационное и температурное распределение в узле разложения ГПК, где в качестве реактора может быть использован каскад адиабатических и политропических реакторов. С помощью разработанной математической модели найдены условия оптимального ведения процесса.

Впервые сконструирована самовсасывающая мешалка, позволяющая окислять кумол со скоростью накопления ГПК более 12 % мас./ч до его концентрации в оксидате 70 % мас.

Практическая значимость. Проведено систематическое обследование совместно-го производства фенола и ацетона на базе ОАО «Казаньоргсинтез». По результатам обследования выявлены узкие места производства, даны соответствующие рекомендации по повышению технико-экономических показателей производства.

Установлена степень влияния основных технологических параметров (концентрации инициаторов и катализаторов, кислорода, ГПК и побочных продуктов окисления, температуры, давления и способов смешения) на скорость и селективность окисления кумола. Определены оптимальные условия проведения данного процесса. Найдено, что пероксид дикумола (в качестве инициатора) и 2 – этил-гексаноат кобальта (II) (в качестве катализатора) проявляют наибольшую эффективность в процессе окисления кумола до ГПК. Полученные результаты приемлемы для промышленного применения этих систем, испытаны в условиях, близких к промышленному процессу. Определены минимальные концентрации инициатора, катализатора и кислорода, при которых значительно возрастает интенсивность процесса окисления кумола. Использование катализатора снижает среднюю температуру окисления на 5 °С, увеличить скорость накопления гидропероксида до 12 % мас./ч (~ 7 % мас./ч в промышленности) с сохранением селективности процесса по гидропероксиду более 92 %, что позволит повысить производительность действующих реакторов более чем на 30 % и достичь высокой экономической эффективности производства ГПК.

Найдено, что разбавление воздуха инертным газом до концентрации кислорода 15,7 % об. усиливает каталитический эффект и повышает селективность процесса до 92,5 % при конверсии кумола 22 % за 3 часа окисления. Предложено использование высокоэффективных реакторов с самовсасывающей мешалкой в процессе окисления кумола, где была достигнута высокая скорость и селективность накопления ГПК. Использование этого устройства открывает новые возможности гидродинамических эффектов не только в окислительных, но и в других газожидкостных процессах. Многократная циркуляция газового потока через реакционную массу с помощью предложенного устройства способствует практически полному превращению газового реагента, снятию диффузионного барьера, снижению вредных выбросов из реакторов и т.д.

В настоящей работе предложены способы снижения энергоемкости производства путем целенаправленного использования энергии химических реакций окисления кумола на нагрев исходной шихты на стадии окисления и перераспределение реакционных потоков на стадии кислотного разложения ГПК, что должно привести к снижению энергоемкости на 15 ÷ 20 %.

Предложенная комплексная переработка отходов заключается: 1) в использовании альдегидной фракции и водного раствора фенолята натрия в производстве смолы для гидроизоляции нефтяных скважин и подземных помещений; 2) в извлечении соединений алюминия из отработанного ГХА с помощью фенолята натрия. Разработанная технология смолы ПМ-14 дает возможность исключить потери ацетона, повысить качество товарного ацетона путем снижения альдегидов в продукте и в итоге получить востребованный продукт для нефтедобычи. Переработка ГХА и фенолята натрия позволит снизить затраты на утилизацию отходов и решить экологические проблемы.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований, выборе объектов и методов исследований, непосредственном участии в проведении основных экспериментов, систематизации и интерпретации полученных результатов, формулировании научных положений и выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

Автор выражает искреннюю признательность и большую благодарность профессору кафедры общей химической технологии КГТУ, к.х.н. Багыршину Николаю Николаевичу за ценные советы при выполнении работы и старшему научному сотруднику Ка-

занского Филиала Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН, к.х.н. Чачкову Денису Владимировичу за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались в рамках семинара-дискуссии на кафедре ТООНС в РХТУ (г. Москва), в Институте катализа Сибирского отделения АН РФ (г. Новосибирск), на международных конференциях: V Международная конференция «Наукоемкие химические технологии» (Ярославль, 1998 г.); V Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 99» (г. Нижнекамск 1999 г.); I Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (г. Уфа, 2000 г.); II Международная научная конференция «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (г. Уфа, 2001 г.); XI Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов (г. Москва, 2003 г.); VII Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 2005» (г. Нижнекамск, 2005 г.); Всероссийский конферанс молодых ученых и III школы «Окисление, окислительный стресс и антиоксиданты» им. академика Н.М. Эммануэля (г. Москва, 2008 г.); Международная юбилейная научно-практическая конференция «Передовые технологии и перспективы развития ОАО «Казаньоргсинтез», (г. Казань, 2008 г.); XII Международная научно-техническая конференция. «Наукоемкие химические технологии-2008» (г. Волгоград, 2008 г.); Научно-практическая конференция «Комплексное использование ресурсов и отходов» (г. Москва, 2008 г.); II Международная научно-практическая конференция (г. Невинномысск, 2009 г.); Всероссийская научная конференция «Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация», XII Всероссийская научная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды – 2009» (г. Уфа, 2009 г.); XIII Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения», (г. Казань, 2009 г.); Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». (г. Баку, 2010 г.); а также в научных сессиях КГТУ (г. Казань, 1998-2010 гг.).

Работа выполнена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 г., Государственный Контракт № 14.740.11.0383.

Публикации. По материалам работы опубликованы 61 печатные работы, из них 21 научная статья (13 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертаций), 37 тезисов докладов на научных конференциях разного уровня, получены 1 патент ФИПС, 2 полезные модели. При непосредственном участии автора составлены 7 научных отчетов по выполнению хозяйственных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из семи глав, каждая из которых имеет соответствующие выводы и список литературы.

В главе 1 приводится обзор существующих методов получения фенола и ацетона, история развития кумольной технологии, мировая конъюнктура фенола.

В главе 2 представлены результаты обследования совместного производства фенола и ацетона на базе ОАО «Казаньоргсинтез», результаты обработки аналитического и статистического материала, выводы и рекомендации по повышению эффективности промышленного процесса.

В главе 3 приведены результаты исследования влияния основных факторов на скорость и селективность процесса окисления кумола до ГПК, в частности: гидродинамического режима и способа перемешивания, природы и концентрации катализаторов (и инициаторов), побочных продуктов окисления, концентрации кислорода в газе - окисли-

теле, температуры и давления. Приводится математическая модель и результаты оптимизации процесса окисления кумола.

В главе 4 приведены результаты исследования процесса кислотно-каталитического разложения гидропероксида кумола: влияние природы растворителей и параметров среды, установление кинетической схемы в различных условиях; влияние температуры, концентрации гидропероксида, катализатора и добавок; результаты кондуктометрического и квантово-химического исследования.

В главе 5 приведены результаты исследования жидкофазной кислотно-каталитической дегидратации основного продукта распада ГПК – диметилфенилкарбинола (ДМФК): влияние природы растворителей и параметров среды, температуры, концентрации ДМФК, катализатора и продуктов реакции; результаты кондуктометрического исследования.

В главе 6 представлены алгоритмы расчетов, разработка кинетической и математической моделей процесса кислотно-каталитического разложения ГПК. Приведены результаты расчетов распределения концентрации и температуры в аппаратах различного типа: адиабатический реактор, кожухотрубчатый реактор - теплообменник при различных комбинациях этих аппаратов в технологической схеме. Рассмотрены методы оптимизации промышленного процесса в системе «Chemcad».

В главе 7 приведены сведения о способах комплексной переработки отходов производства, обоснование принятого способа переработки конкретного отхода, описаны химические процессы, протекающие при переработке, а также результаты испытания в промышленности.

В выводах сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Общий объем диссертации 296 страниц, включая 217 источников литературы, 72 таблиц и 117 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА

1.1. Общая характеристика совместного производства фенола и ацетона

Наиболее важной стадией кумольной технологии фенола является окисление кумола до его гидропероксида (ГПК), так как именно на этой стадии образуются основные и побочные продукты производства. Побочные продукты в дальнейших стадиях участвуют в разнообразных реакциях, тем самым усложняют производство. Основной путь переработки кумола до гидропероксида показан на схеме, приведенной на рис. 1.

Обследование производства показало, что, несмотря на малую конверсию кумола (16 ± 1.5 %), селективность окисления кумола по ГПК составляет 90 ± 0.5 %. Энергоемкость производства фенола продиктована главным образом низкой конверсией кумола на стадии окисления, так как энергия в основном тратится на рецикл кумола. Имеется два главных источника загрязнения исходной шихты: 1) с отработанным воздухом из реакторов окисления уносится около 13 % реакционной массы, которая после конденсации и отмывки от кислот возвращается на стадию окисления; 2) при укреплении раствора ГПК с потоком кумола возвращаются и побочные продукты окисления. Таким образом, шихта загрязняется побочными продуктами, которые снижают скорость и селективность процесса окисления кумола. Как известно, окисление углеводородов идет по радикально-цепному механизму, скорость и селективность этого процесса весьма чувствительны ко всяким примесям. Для увеличения селективности процесса окисления не-

обходимо сократить количество рецикловых потоков и обрабатывать их отдельно с целью удаления из них ингибиторов окисления.

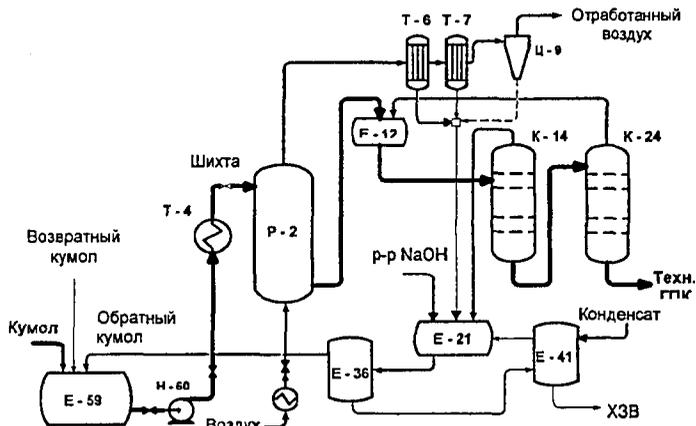


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства гидропероксида кумола

Существующее производство характеризуется невысокими технико-экономическими показателями по сравнению с зарубежными аналогами. Расходный коэффициент кумола составляет 1.53 т/т фенола, т.е. перерасход кумола составляет более 250 кг на тонну фенола. Образуется более 20 % побочных продуктов и отходов производства от количества производимого фенола. Потери фенола с отходами производства составляют около 70 кг на тонну производимого фенола. Основные стадии совместного производства фенола и ацетона протекают с выделением огромного количества теплоты: на стадии окисления кумола более 750 кДж на кг превращенного кумола, на стадии разложения ГПК – более 2000 кДж/кг. Несмотря на это, производство остается достаточно энергоемким (около 8 Гкал пара на 1 т фенола), что связано с отсутствием эффективного способа использования энергии химических реакций, разделения продуктов реакции, оптимального распределения рецикловых потоков производства. Интересно отметить, что количество теплоты, выделяемой при окислении кумола, превышает тепловую нагрузку для нагрева исходной шихты, а также теплоты, необходимой для ректификации (возврата) непревращенного кумола на стадии укрепления оксидата. В работе предлагаются способы рекуперации теплоты окисления путем подогрева поступающей шихты, что позволит значительно снизить энергоемкость производства.

По результатам обследования был составлен материальный баланс производства, который позволил установить потери гидропероксида (0.7 ± 0.3 % в зависимости от нагрузок) на стадиях выделения ГПК (колонны K14, K24 на рис.1) и промывки возвратных потоков кумола раствором щелочи. Для снижения потери ГПК нами было рекомендовано перейти на более мягкий режим ректификации оксидата кумола, что позволило несколько снизить и энергозатраты.

Хроматографический анализ отработанного воздуха показал наличие метана и следов водорода. Анализ возможных путей образования метана привел к следующему заключению: метан образуется параллельно с ацетофеноном (рис.2). Подтверждением тому является сравнение данных, полученных нами в ходе обследования производства

гидропероксида этилбензола (ОАО «Нижнекамскнефтехим») при окислении этилбензола (аналога кумола), отличающегося наличием вторичного углерода в структуре молекулы. Как видно из хроматограммы, в случае окисления этилбензола наряду с метаном образуется достаточно большое количество водорода. Это отличие возможно только в случае образования этих продуктов из алкоксирадикалов (т.е. RO^*). В случае кумола этот радикал диспропорционирует на ацетофенон (АФ) и метильный радикал (схема 1), который далее превращается в метан, а в случае этилбензола алкоксирадикалы диспропорционируют на бензальдегид и ацетофенон (схема 2) с образованием *CH_3 и *H . В первом случае образуется метан, а во втором – метан и водород.

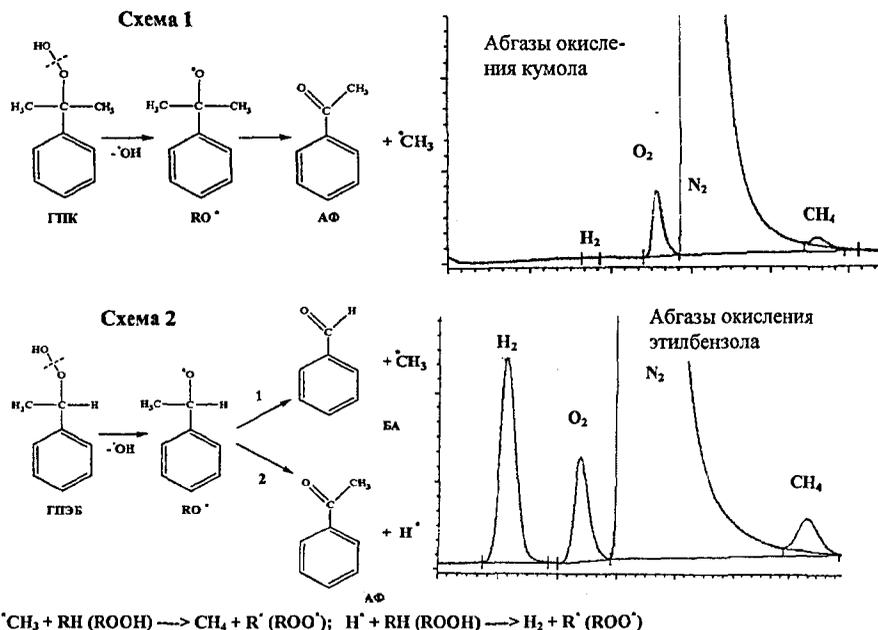


Рис. 2. Образование CH_4 и H_2 при окислении алкилароматических углеводородов

О скорости окисления можно судить по концентрации кислорода на выходе из реактора, т.е. по поглощению кислорода, а о селективности – по концентрации метана. Таким образом, устанавливая на линии отработанного воздуха приборы автоматического анализа, можно оперативно оценить скорость и селективность процесса окисления. В последнем случае имеем автоматический мониторинг концентрации ГПК в реакторах окисления, что повысит безопасность производства.

В промышленных реакторах окисления устанавливают ниспадающий температурный профиль, причем этот профиль практически прямой. Снижение температуры по ходу процесса – правильный подход, который продиктован теорией протекания последовательных реакций. Однако расчеты показывают, что прямой профиль температуры далеко не оптимальный. Для каждого значения нагрузки по шихте существует оптимальный температурный профиль реактора. При изменении общей нагрузки по производственной необходимости, имея алгоритм перехода на другой температурный профиль,

можно отказаться от частых остановок и пусков реакторов окисления, что в итоге приведет к стабилизации производства.

В качестве критерия оптимизации взят доход, определяемый по уравнению (1). Простейшим, чисто химическим критерием оптимальности может быть выход целевого продукта, однако этого критерия почти никогда не бывает достаточно. Принцип оптимальности Беллмана является строгой процедурой определения оптимального температурного профиля, поэтому использован его алгоритм расчета.

Любой применяемый критерий оптимальности имеет, в конечном счете, экономическую природу и определяется, во-первых, изменением состава в результате процесса, а следовательно, и стоимости реагирующего потока и, во-вторых, затратами на ведение процесса. Стоимость единицы объема потока обычно можно считать линейной функцией состава. Стоимостные коэффициенты u_i рассчитывают, исходя из стоимости чистого вещества за вычетом стоимости его выделения из смеси. Затраты на ведение процесса можно характеризовать произведением «стоимости единицы времени контакта» (λ) и времени контакта (s). Тогда критерий оптимальности можно записать в виде

$$P = \sum u_i \cdot (c_i - c_{i0}) - \lambda \cdot s \quad (1), \quad \text{где } c_i \text{ и } c_{i0} \text{ концентрация } i\text{-го компонента на выходе и на}$$

входе в реактор, $i = 1, 2, \dots, K$, K -количество ключевых компонентов.

При оптимальном выборе температурного профиля $T(\tau)$ в каждой секции (или сечении аппарата) должна достигнута максимальная значения функция

$$H = \sum_{i=1}^K \psi_i r_i - \lambda \quad (2) \quad \text{где } \psi = \frac{df}{dc} + u_i, f - \text{функционал.}$$

Для удобства расчета используют систему обыкновенных дифференциальных уравнений, называемых характеристическими и описывающих изменение переменных c_i , ψ_i и $T(\tau)$:

$$\frac{dc_i}{d\tau} = r_i(c_i, T) \quad (4), \quad \frac{d\psi_i}{d\tau} = -\sum_{i=1}^K \psi_i \frac{dr_i}{dc_j} \quad (5), \quad \frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \psi_i \cdot (r_{ij} r_j' - r_j' r_i)}{\sum_{i=1}^K \psi_i r_i'} \quad (6).$$

Решением системы $2K+1$ обыкновенных дифференциальных уравнений (4,5 и 6) и определяется оптимальный профиль температуры реактора. Численное интегрирование уравнений (4,5 и 6) ведется, начиная с выхода реактора, в направлении противоположному ходу потока. Задается концентрация ключевых веществ на выходе из реактора. Концентрация K -го вещества и температура определяются из условий

$$\sum_{i=1}^K u_i r_i' = 0, \quad \sum_{i=1}^K u_i r_i - \lambda = 0, \quad \psi_i = u_i \text{ при } \tau = s$$

Необходимо иметь в виду, что для реального аппарата с фиксированной геометрией оптимальное время контакта (s) определяется линейной скоростью потока (v).

За основу расчета оптимального температурного профиля взята кинетическая схема окисления кумола, два ключевых компонента: кумол и гидропероксид, а также система дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации компонентов и температуры. Иногда вместо температуры удобно использовать константу скорости реакции, из которой далее определяют профиль температур, что и было сделано нами (рис.3). Как видно, для каждой нагрузки по шихте имеется собственный температурный профиль. Изменение профиля температуры в зависимости от нагрузки реактора происходит по единой зависимости от времени.

Найденный таким образом профиль температуры позволяет сохранить высокую селективность образования ГПК (92÷95 %) до достаточно большой глубины окисления кумола.

Как известно, селективность процесса окисления весьма чувствительна к примесям шихты. Обследование показало, что причиной низкой селективности является прежде всего α-метилстирол (МС), который имеется в возвратных потоках. МС образуется в реакторах окисления, а также в ректификационных колоннах узла укрепления ГПК, и в условиях процесса легко окисляется в ацетофенон и формальдегид. Формальдегид далее окисляется до муравьиной кислоты, которая разлагает ГПК на фенол – ингибитор окисления. Увеличение концентрации МС в шихте приводит к снижению скорости и селективности окисления кумола. Сопоставление скорости расходования МС и образования АФ показывает (рис.4,б), что МС практически полностью превращается в АФ. Однако это не исключает другие пути образования АФ, так как количество АФ всегда больше количества расходоуемого МС.

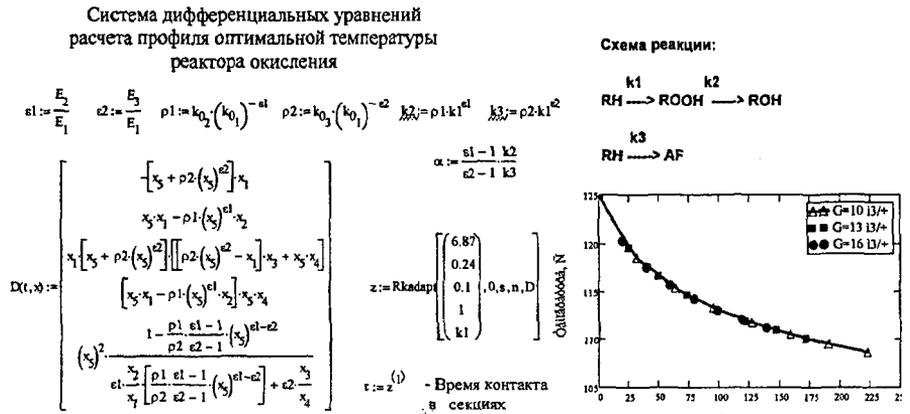


Рис.3. Определение оптимального температурного профиля реактора окисления

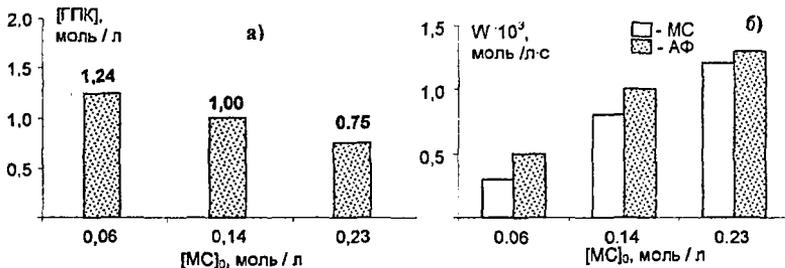


Рис.4. Влияние α-метилстирола на окисление кумола. а) концентрация ГПК в конце опыта за 3 часа окисления, б) сопоставление скорости расходования МС и накопления АФ. $t = 117^\circ C$, расход воздуха – 0,5 л/мин, давление – 3,0 атм., $[ГПК]_0 = 4,31 \text{ \% мас.}$

Избежать образования МС в производстве невозможно, так как он получается из главного побочного продукта – ДМФК. Но его количество можно уменьшить, например, путем обработки возвратных потоков метано-водородной смесью. Кинетика образова-

ния и превращения этого продукта в производстве фенола играет важную роль. Сопоставление количества ДМФК в составе технического гидропероксида и выработанного товарного МС показывает, что выход последнего составляет около $60 \pm 5\%$. Следовательно, остальная часть переходит в отход производства – фенольную смолу. Для снижения количества фенольной смолы, необходимо увеличить селективность процесса окисления и обеспечить селективное превращение ДМФК в МС. При максимально возможной селективности этих процессов дополнительное уменьшение отходов можно достичь снижением количества ДМФК в составе технического ГПК и использовать его в производстве пероксида дикумила (ПДК). Для этих целей лучше всего подходит дистиллят 24-й колонны, где достаточно ГПК и ДМФК, необходимых для получения ПДК. Частичный отбор дистиллята колонны К24 для производства ПДК уменьшит количество фенольной смолы, снизит потери ценных продуктов и энергоемкость производства.

Таблица 1 – Влияние инициаторов на скорость накопления ГПК. $t = 110^\circ\text{C}$, $[\text{Ини-р}] = 0.01$ моль/л, расход воздуха – 0.2 л/мин. Барботажный стеклянный реактор.

Показатель	Инициатор				
	Без ин.	ГПЭБ	ГПК	ПДК	ПДК*
[ГПК], % мас. за 5 ч	10.15	8.58	16.7	24.47	42.91
Вср. % мас/ч	2.04	1.72	3.34	4.89	8.58

*. $t = 120^\circ\text{C}$

Роль ПДК в данном производстве недостаточно изучена. Этот пероксид в основном использовался как инициатор в процессах полимеризации. Результаты исследования показывают, что ПДК является весьма эффективным инициатором (табл.1) по сравнению с другими инициаторами, которые образуются в процессе окисления кумола. Как оказалось, скорость накопления ГПК очень чувствительна к изменениям начальной концентрации ПДК и соотношения $[\text{ГПК}]_0 : [\text{ПДК}]_0$. Из рис. 5 видно, что наибольшая скорость накопления ГПК соответствует соотношению ГПК / ПДК = 10 / 1 (моль/моль).

Дальнейшая работа показала, что окисление кумола можно вести до больших степеней конверсии с получением высокой концентрации ГПК (70 – 75 %) в оксидате (рис. 6). При этом необходимость укрепления раствора ГПК отпадает.

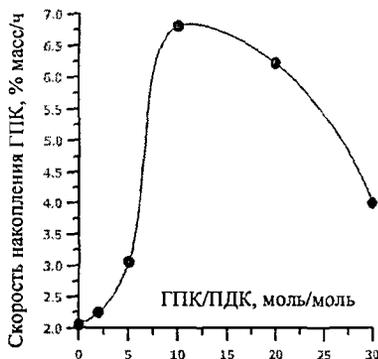


Рис. 5. Влияние соотношения ГПК/ПДК на скорость образования ГПК при окислении кумола в барботажном реакторе. $[\text{ПДК}] = 0.01$ моль/л, $t = 110^\circ\text{C}$. Воздух – 0.2 л/мин

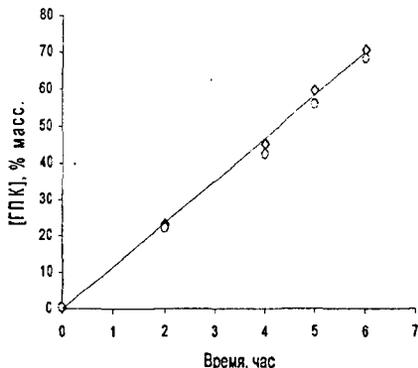


Рис. 6. Кинетика накопления ГПК в РСМ в присутствии ПДК. $t = 118.5^\circ\text{C}$, $[\text{ПДК}] = 0.31\%$ мас., расход воздуха – 0.6 л/мин

Небольшие добавки ПДК (0.3 - 0.7 % мас.) способствуют значительному ускорению накопления гидропероксида в реакторе с самовсасывающей мешалкой (РСМ) – см. рис. 13, причем накопление гидропероксида происходит линейно вплоть до концентрации ГПК ~70 % мас. Конверсия кумола при этом составляет более 80 %. Повторные эксперименты подтвердили воспроизводимость результата.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования ПДК в качестве инициатора промышленного окисления кумола. При реализации предложенного способа энергоёмкость производства уменьшится более, чем на 40 %, а это откроет новые возможности создания высокоэффективных реакторов окисления. Необходимо отметить, что более 60 % энергозатрат совместного производства фенола и ацетона приходится на долю стадии укрепления оксидата (с 22 ± 3 до 89 ± 1 %), откуда возвращают непревращенный кумол. Исключение этой стадии из технологической цепочки позволит увеличить селективность процесса (за счет уменьшения количества ингибиторов с возвратным кумолом), уменьшить потери ГПК на стадии укрепления. Отмывка будет подвергаться только поток, конденсированный из отработанного воздуха, что значительно уменьшит образование сточных вод, потери ГПК в виде натриевых солей с химически загрязненной водой. Однако для снижения энергоёмкости производства было бы рационально использовать тепло реакционной массы окисления (РМО), имеющей температуру более 100 °С, путем адиабатического дросселирования в одну из ректификационных колонн (К14 или К24), как показано на рис. 7.

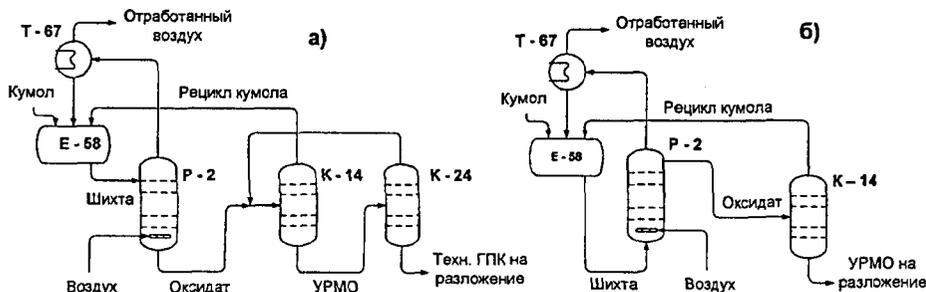
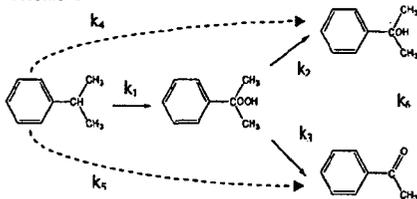
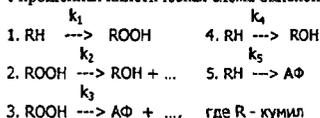


Рис. 7 - Схема усовершенствования узла выделения ГПК. а - аналог, б - проект.

Схема 3



Упрощенная кинетическая схема окисления кумола:



Главным фактором повышения эффективности химического процесса является увеличение скорости и селективности. Поэтому процессы должны проводиться в оптимальных условиях. Для оптимизации процесса необходимо составить математическую модель, которая должна включать кинетическую схему процесса. В основу модели легла общепринятая схема окисления углеводородов (кумола – схема 3). Некоторые стадии этого процесса изучены достаточно подробно.

Однако разброс кинетических параметров большой: значения одних и тех же

констант отличаются порой на порядок, что не позволяет разработать единую математическую модель. Для определения эффективных констант скоростей были использованы собственные экспериментальные данные. За основу расчета была принята упрощенная схема окисления. Аналитическое уравнение для кинетики образования основных и побочных продуктов окисления кумола выводили, используя преобразования Лапласа:

$$\begin{aligned}
 1) \text{ RH} &= \frac{\text{RH}_0}{1 + (k_1 + k_4 + k_5)\tau} & 2) \text{ ROOH} &= \frac{k_1 \text{RH}_0}{k_1 + k_3 - k_2} \left[e^{-(k_2+k_3)\tau} - e^{-(k_1+k_3+k_5)\tau} \right] \\
 3) \text{ ROH} &= \text{RH}_0 \left[\frac{k_2 \cdot k_1 + k_4 \cdot k_2 + k_4 \cdot k_3}{(k_2 + k_3)(k_1 + k_4 + k_5)} - \frac{k_1 \cdot k_2 e^{-(k_2+k_3)\tau}}{(k_2 + k_3)(k_4 + k_3 - k_2 + k_1 - k_3)} + \frac{e^{-(k_1+k_4+k_5)\tau} \left[k_4 \cdot k_3 + k_1 \cdot k_2 - k_4 \cdot k_5 - (k_4)^2 + k_2 \cdot k_4 - k_1 \cdot k_4 \right]}{(k_1 + k_4 + k_5)(k_4 + k_3 - k_2 + k_1 - k_3)} \right] \\
 4) \text{ AF} &= \text{RH}_0 \left[\frac{k_1 \cdot k_3 + k_2 \cdot k_3 + k_3 \cdot k_5}{(k_2 + k_3)(k_1 + k_4 + k_5)} - \frac{k_1 \cdot k_3 e^{-(k_2+k_3)\tau}}{(k_2 + k_3)(k_4 + k_3 - k_2 + k_1 - k_3)} + \frac{e^{-(k_1+k_4+k_5)\tau} \left[k_3 \cdot k_2 + k_1 \cdot k_3 - k_4 \cdot k_5 - (k_3)^2 + k_2 \cdot k_3 - k_1 \cdot k_3 \right]}{(k_4 + k_3 - k_2 + k_1 - k_3)(k_1 + k_4 + k_5)} \right]
 \end{aligned}$$

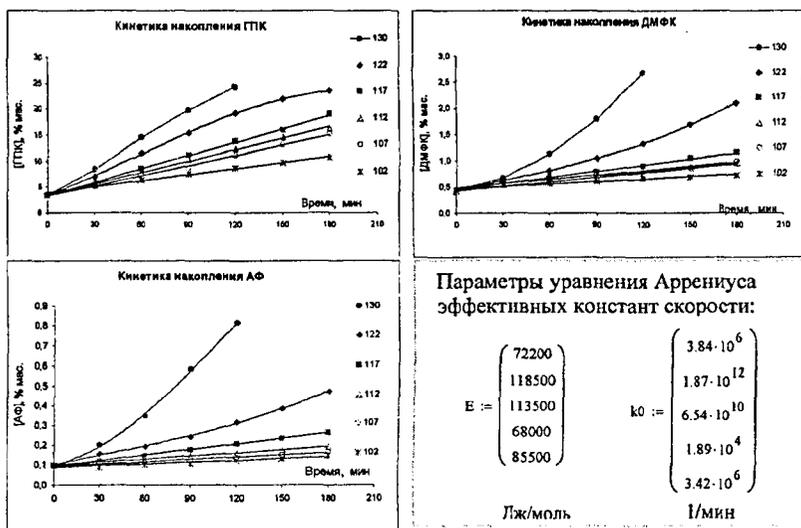


Рис.8. Кинетические кривые накопления основных продуктов реакции окисления кумола при разных температурах. $[\text{ГПК}]_0 = 4.31$ % мас., расход воздуха – 0.5 л/мин, $P = 3$ атм.

Разработанная кинетическая модель позволяет описать процесс до достаточно большой глубины окисления кумола при разных температурах. Анализ экспериментальных данных позволил выявить следующую закономерность: до 117 °С накопление продуктов идет прямолинейно, далее увеличение температуры приводит к резкому повышению концентрации побочных продуктов (рис.8). Это связано с переходом от неразветвленного к разветвленному механизму окисления. По температурной зависимости были вычислены параметры уравнения Аррениуса соответствующих реакций, которые были использованы при моделировании процесса окисления кумола в системе «Chemcad». Необходимо отметить, что кинетические параметры были определены в металлическом реакторе в условиях, близких к промышленному процессу, соответственно они могут быть использованы для математического описания реального процесса.

1.2. Исследование каталитического окисления кумола

Самым эффективным способом ускорения процесса является использование катализатора. В процессе окисления кумола испытано множество каталитических систем, позволяющих достичь высокой скорости процесса. Однако в промышленности ни одна из них не нашла практического применения: известные катализаторы активно разлагают ГПК, что в процессе укрепления может привести к разложению значительной части ГПК, в том числе с взрывом. Если исключить стадию укрепления раствора ГПК, как предлагается нами, то использование катализаторов позволило бы в несколько раз увеличить производительность промышленных реакторов окисления. При этом возникают немаловажные вопросы: съем тепла и возможное влияние непревращенного кумола на стадию кислотного разложения ГПК. Эффективность съема тепла – вопрос технический, и он может решаться известными приемами, а влияние кумола должно быть исследовано дополнительно, что было сделано нами.

Изучение влияния состава многокомпонентных систем на основе различных металлов постоянной и переменной валентности позволило нам выявить, что наиболее активным в реакциях окисления кумола является кобальт. Нами установлено, что активность солевых катализаторов, в том числе кобальтовых, зависит от способа их синтеза. Метод синтеза, заключающийся в смешении вначале органической кислоты и соли, далее в добавке раствора щелочи, нагретой до температуры смеси, позволяет получить высокоактивные катализаторы окисления. Отличительной особенностью этилгексаноата кобальта $\text{Co}(\text{ЭГК})_2$ по сравнению с другими системами являлось то, что данный катализатор даже при крайне низких концентрациях дает высокую скорость окисления и селективность по ГПК.

Как видно из рис. 9, скорость накопления ГПК выходит на плато при концентрации катализатора около $1,72 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Следовательно, дальнейшее увеличение концентрации катализатора не целесообразно. Выход на плато свидетельствует о комплексообразовании с участием катализатора.

Сопоставление скорости и селективности окисления кумола в присутствии $\text{Co}(\text{ЭГК})_2$ показало, что оптимальная концентрация катализатора лежит в узком концентрационном диапазоне $(0,86 \div 1,72) \cdot 10^{-5}$ моль/л, или $(3,5 \div 6,9) \cdot 10^{-4}$ ‰. Таким образом, для

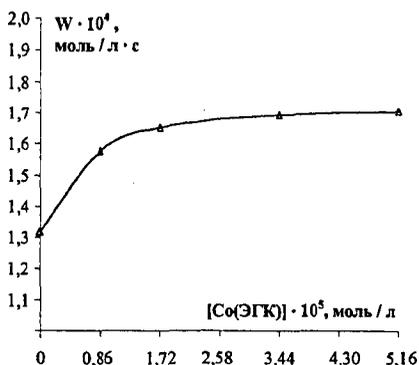


Рис. 9. Влияние концентрации $\text{Co}(\text{ЭГК})_2$ на скорость накопления ГПК при окислении шихты. $t = 117^\circ\text{C}$, $P = 3$ атм., расход воздуха – 0,5 л/мин

поддержания высокой скорости накопления ГПК достаточна концентрация катализатора около 7 ppm.

Сравнение каталитического и некаталитического окисления кумола показывает перспективность использования предлагаемого нами катализатора (рис. 10). Время пребывания оксидата в промышленных реакторах составляет около трех часов, при этом получается оксидат, содержащий 20 – 25 % ГПК. При использовании $\text{Co}(\text{ЭГК})_2$ такой же результат можно достичь за 1,5 часа, что может увеличить производительность реакторов окисления более чем на 50 %. Расчетная производительность может быть достигнута при соответствующей модернизации реакторного блока.

Промышленное окисление кумольной шихты реализовано в реакторах колонного типа с профилем температуры по высоте от 110 до 124 °С (снизу в верх). С практической точки зрения представляет интерес исследование влияния катализатора на кинетику накопления продуктов в данном интервале температур (102 ÷ 130 °С).

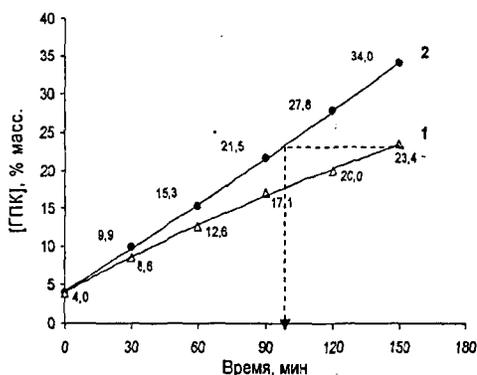


Рис. 10 - Кинетика накопления ГПК при окислении шихты. $t = 124$ °С, $V_p = 0,4$ л, $P = 3$ атм. Воздух = 0,5 л/мин, 1 - без катализатора. $2-[Co(ЭГК)_2] = 1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л ($\approx 7 \cdot 10^{-4}$ % масс.).

Увеличение температуры (рис. 11) приводит к общему увеличению конверсии кумола, а в присутствии катализатора эти изменения еще значительнее. Таким образом, в существующем промышленном реакторе в основных секциях в интервале температур 112 ÷ 122 °С относительное увеличение концентрации ГПК в присутствии катализатора достигает 30 ÷ 35 % при селективности более (~90 %).

Если обратить внимание на окислительную эволюцию углеводородов, то можно прийти к следующему выводу: для повышения селективности образования гидропероксидов (первичных продуктов окисления) концентрация кислорода в зоне реакции должна быть низкой. В результате исследования влияния

концентрации кислорода в газе-окислителе была установлена оптимальная концентрация кислорода на входе в реактор – около 15 ± 1 % об.

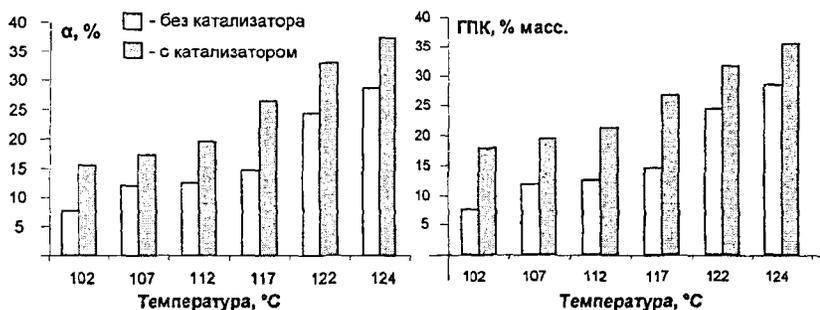


Рис. 11. Влияние температуры на конверсию кумола и на накопление ГПК при окислении шихты. Расход воздуха – 0,5 л/мин, $[Co(ЭГК)_2] = 1,72 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\tau = 3$ ч.

Как видно из рис. 12, с увеличением температуры скорость окисления кумола закономерно увеличивается – концентрация ГПК повышается. При использовании разбавленного азотом воздуха влияние температуры еще более усиливается. Зависимость селективности от температуры проходит через максимум, соответствующий 112 °С. При использовании азото-воздушной смеси селективность и скорость окисления кумола значительно выше. Использование катализатора еще больше усиливает полученный эф-

факт: при температуре 112 °С за 3 часа удается получить ~25 % гидропероксида с селективностью более 92 %.

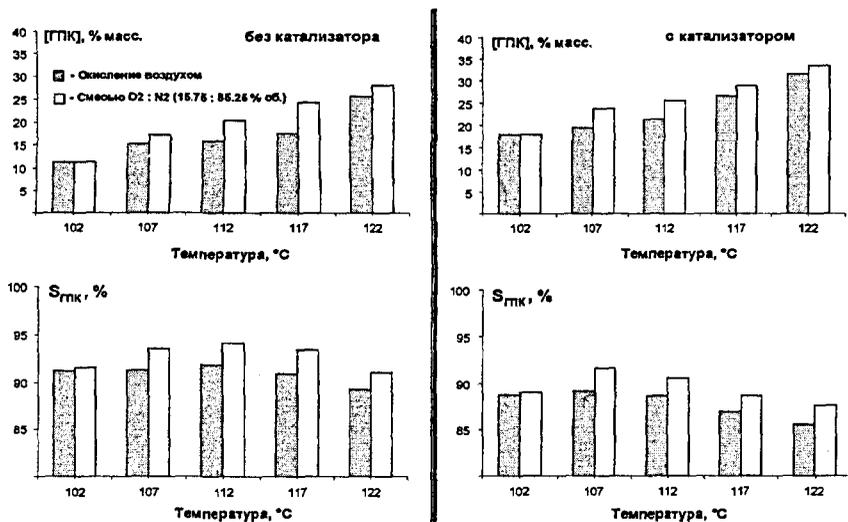


Рис. 12. Влияние температуры на окисление кумола при разбавлении воздуха азотом. $[Co(ЭГК)_2] = 1.72 \cdot 10^{-5}$ моль/л; Воздух – 0,5 л/мин; $p = 3,0$ атм.; $[ГПК]_0 = 4,31$ %; $\tau = 3$ ч.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой активности катализатора $Co(ЭГК)_2$ и при пониженной концентрации кислорода, что позволяет использовать процедуру искусственного снижения концентрации кислорода в газе-окислителе за счет разбавления отработанным воздухом (после соответствующей очистки от кислот и альдегидов) или азотом. При этом объем газа-окислителя увеличится на величину дополнительно подаваемого азота, соответственно увеличится и линейная скорость газового потока. В итоге улучшается гидродинамическая обстановка в промышленных реакторах окисления, снимается тепло реакции и процесс протекает в более мягком температурном режиме.

1.3. Влияние гидродинамического режима на окисление кумола

Окисление кумола – гетерогенный процесс, поэтому гидродинамические факторы должны влиять на скорость реакции. Для ускорения процесса окисления был использован реактор с самовсасывающей мешалкой (PCM) собственной конструкции (рис.13). Принцип работы PCM заключается в том, что при вращении дисковой мешалки с отверстиями образуется небольшое разрежение в нижней части (внутри диска), за счет чего происходит засасывание газовой фазы через отверстия полой оси мешалки в зону окисления. При больших скоростях вращения газовые пузырьки с высокой скоростью контактируют с углеводородом, что приводит к повышению скорости массопереноса. Многократный рецикл газового потока позволяет провести процесс при любых расходах воздуха. Использование стандартной схемы окисления и известные константы скорости не описывают кинетику накопления гидропероксида. Перемешивание реакционной

массы пропеллерной мешалкой также увеличивает скорость окисления, однако сравнение РПМ и РСМ показывает, что гидродинамические режимы, создаваемые мешалками разной конструкции, неодинаковы. Разница обусловлена формой, размерами, динамикой движения газовых пузырьков и т.д.

В присутствии небольшого количества пероксида дикумила (ПДК) – одного из продуктов окисления кумола, взятого в качестве инициатора, процесс в реакторе с мешалкой идет с большей скоростью и селективностью (табл. 2), чем в барботажном реакторе.

Таблица 2 - Кинетика накопления продуктов окисления кумола.
 $[ПДК]=0.01$ моль/л, $t=110^{\circ}C$, расход воздуха – 0.2 л/мин.

Время, мин.	Концентрация продуктов окисления, % мас.							
	Барботажный реактор				РСМ			
	ГПК	АФ	ДМФК	S, %	ГПК	АФ	ДМФК	S, %
0	0	0	0	-	0	0	0	-
60	4,46	0,00	0,10	97,40	5,23	0,03	0,14	96,57
120	7,71	0,02	0,22	96,59	10,44	0,07	0,33	95,83
180	10,29	0,05	0,45	94,76	15,30	0,12	0,65	94,58
240	13,33	0,10	0,91	92,08	22,80	0,22	1,49	92,16
300	16,60	0,18	1,68	88,74	31,16	0,37	3,05	88,92
360	19,40	0,24	2,60	85,78	38,20	0,51	4,83	86,35

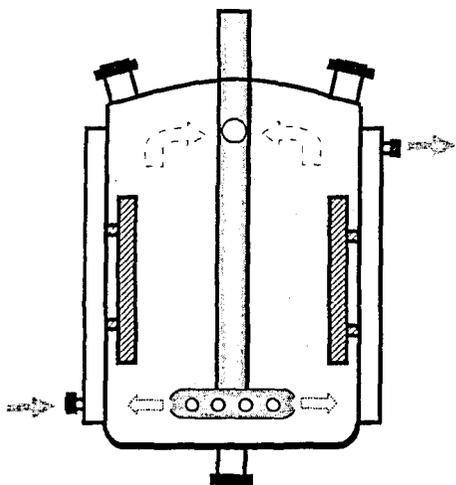


Рис. 13. Реактор с самовсасывающей мешалкой

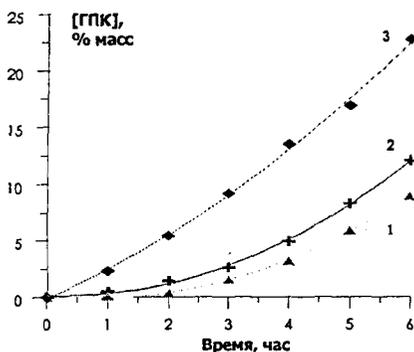


Рис. 14. Автоокисление кумола в реакторах: 1 - барботажный реактор, 2-реактор с пропеллерной мешалкой, 3- реактор с самовсасывающей мешалкой. $t = 110^{\circ}C$, расход воздуха – 0.25 л/мин

Механизм полученного эффекта не до конца ясен. В первом приближении можно полагать, что в окисляющемся углеводороде продукты окисления ведут себя как ПАВ, которые способны накапливаться на границе раздела фаз. При хемосорбции кислорода образуются продукты, и этот процесс сопровождается выделением тепла. В локальных

участках накапливаемого тепла, видимо, достаточно для термического распада гидропероксида, что приводит к снижению селективности. Низкая селективность окисления при обычном барботажном режиме, а также взаимодействие углеводорода с растворенным в объеме жидкости кислородом, обнаруженная другими исследователями, (в частности В.М. Закошанским), по нашему мнению, связана с ухудшением теплосъема. При протекании этого же процесса на границе раздела фаз, высокая динамика пузырьков, испарение, например, углеводорода в газовую фазу способствуют эффективному теплообмену.

Как известно, скорость теплообмена зависит от толщины диффузионного слоя, которая, в свою очередь, зависит от относительной скорости воздушного пузырька и жидкости:

$$\delta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{D \cdot d}{U}} \quad (6)$$

Согласно этой формуле, чем больше относительная скорость U дисперсной фазы (газовых пузырьков) и дисперсионной среды (окисляющегося кумола), тем меньше толщина диффузионного слоя δ и тем больше коэффициент массоотдачи $k_L = D/\delta$. Используя алгоритм Данквертса, рассчитаны некоторые гидродинамические характеристики окисляющегося кумола, в том числе изменение температуры на границе раздела фаз. Расчеты показывают, что в зависимости от гидродинамического режима повышение температуры в диффузионном слое газового пузырька в процессе окисления кумола может составлять несколько градусов. В момент образования гидропероксида относительная температура пограничного слоя всегда выше, чем в объеме жидкости. Стабильность гидропероксида будет зависеть от скорости обновления поверхности пузырька, соответственно и от гидродинамического режима в аппарате.

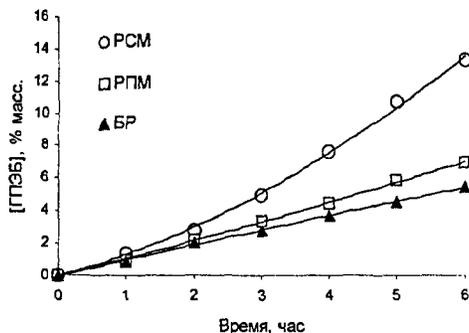


Рис. 15. Кинетика накопления ГПЭБ в разных реакторах при автоокислении этилбензола. $t = 130^\circ\text{C}$, расход воздуха — 0.2 л/мин, $V_{ЭБ} = 70$ мл

Значительное ускорение было обнаружено также в случае окисления этилбензола (рис.15). Анализ продуктов окисления показывает, что при использовании перемешивающих устройств органических кислот образуется в 2÷2.5 раза меньше, чем в случае обычного барботажного реактора.

Эффект, полученный от применения РСМ, может быть использован для проектирования новых высокоэффективных реакторов окисления. Распространение полученных результатов на действующие промышленные реакторы может встретить проблемы технического характера. Все реакторы окисления (во всяком случае, на российских предприятиях) представляют

собой аппараты колонного типа, в которые нецелесообразно вмонтировать перемешивающие устройства. Однако полученный эффект можно воспроизвести и без применения скоростных мешалок, например, путем пульсационного отвода отработанного воздуха из реакторов окисления через электромагнитные клапаны, работающие с определенной частотой, или путем перехода на проточный режим подачи воздуха и шихты снизу вверх. Существующие противоточные реакторы окисления имеют ограниченную пропускную способность, не позволяют наращивать нагрузку по шихте и воздуху. А при

переходе на каталитическое окисление с пониженной концентрацией кислорода, необходимо уменьшить время пребывания реакционной массы, для чего придется увеличить расход шихты и окислителя. Переход в прямоточный режим окисления позволит получить ожидаемый эффект от применения катализатора (или инициатора).

В прямоточном реакторе окисления рабочий объем увеличится более чем на 15 %, за счет отсутствия сепарационных участков между тарелками, что приведет к увеличению съема ГПК. При таком режиме нет необходимости нагревать исходную шихту до 110 ÷ 120 °С паром (как это делается в производстве), можно ограничиться температурой 70 ÷ 80 °С за счет теплоты отходящей реакционной массы. Съем тепла можно осуществить, начиная с 3-й секции реактора и выше в зависимости от нагрузки по шихте. Температуру последней секции следует поддерживать в пределах до 100 °С, что значительно уменьшит унос реакционной массы с отработанным воздухом, соответственно в возвратных потоках уменьшится содержание побочных продуктов, снижающих скорость и селективность процесса окисления. Разбавление воздуха азотом улучшит гидродинамическую обстановку в реакторе, приведет к увеличению селективности процесса, что было установлено многократными экспериментами.

В результате проведенного исследования была составлена кинетическая схема протекания процесса окисления кумола в присутствии катализатора и инициатора, определены кинетические параметры реакции образования основных продуктов, что позволило смоделировать весь узел окисления и выделения гидропероксида. Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы «Chemcad», рассчитаны материальные и тепловые балансы основных аппаратов и всего производства. Проведен сравнительный анализ результатов расчета в разных режимах работы реакторного блока окисления. Результаты компьютерного моделирования показывают, что предлагаемые мероприятия: применение катализатора (или инициатора) и переход в прямоточный режим подачи кумола и воздуха в реактор окисления позволят повысить производительность узла по гидропероксиду более чем на 50 %.

II. ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА

2.1. Влияние среды на кислотно-каталитическое разложение гидропероксида кумола

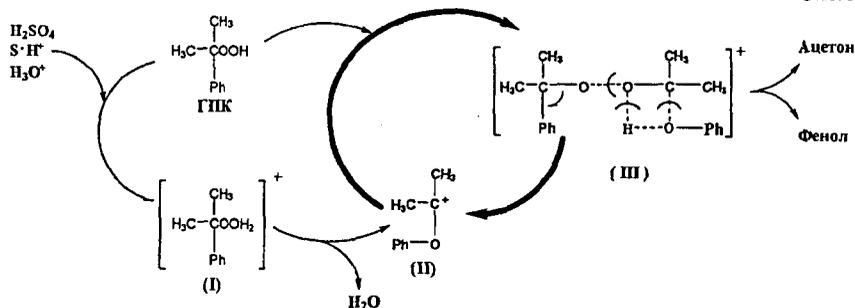
Исследование кислотно-каталитического разложения ГПК в различных растворителях позволяет уточнить механизм разложения и найти корреляционную зависимость между кинетическими параметрами реакции и свойствами среды. С этой целью изучены растворители различных классов, сильно отличающиеся по параметрам. Сравнение результатов регрессионного анализа показало, что наибольшее совпадение расчетных и экспериментальных значений константы скорости разложения ГПК получено по уравнению Коппеля-Пальма со следующими коэффициентами:

$$\lg(k) = -4.953 + 13.166 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 7.298 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} + 0.121 \cdot E_T - 0.124 \cdot B \quad (7)$$

где k - эффективные константы скорости разложения в растворе; ε , n , E и B - диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, электрофильность и нуклеофильность растворителя соответственно. Значение парных коэффициентов корреляции составляет соответственно $r_{(\varepsilon)} = 0.80$, $r_{(n)} = 0.086$, $r_E = 0.026$, $r_B = 0.767$ при критерии Фишера $F = 20.34$ ($F_{табл.} = 4.7$). Уравнение Коппеля - Пальма дает возможность учесть все виды взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, включающим

как специфические, так и неспецифические эффекты. Неспецифические параметры $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ и $(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ отражают полярность и поляризуемость молекул растворителя в соответствии с классической электростатической теорией. Специфические параметры E и B описывают lyonсову кислотность (электрофильную сольватирующую способность) и lyonсову основность (нуклеофильную сольватирующую способность) растворителя соответственно. Наибольшая корреляция существует между скоростью и параметрами ϵ и B . Согласно полученной зависимости увеличение диэлектрической проницаемости растворителя должно привести к увеличению скорости реакции, а нуклеофильность – к ее уменьшению, что и наблюдается в эксперименте.

По результатам кинетического анализа можно предложить следующую схему превращения кислотно-каталитического разложения ГПК:



В схеме S^+H^+ – сольватированный протон (или сольватированная кислота). Согласно этой схеме на первой стадии кислотная частица взаимодействует с молекулой ГПК, т.е. идет пересольватация протона, в результате которой образуется протонированный гидропероксид. В сильнополярных и высокоосновных растворителях (ДМСО, этанол, вода и т.д.) эта реакция затруднена, поэтому при малых концентрациях серной кислоты реакция практически не идет. В случае протонизации ГПК происходит отщепление воды с образованием иона оксония. На самом деле, как показывают квантово-химические расчеты (см. ниже), локализация иона оксония (кислород центрированного иона) не происходит, а образуется ион карбония (II), который взаимодействует со второй молекулой ГПК. Образующийся комплекс (III) синхронно распадается на фенол и ацетон, при этом генерируется ион карбония (II), ведущий цепь распада ГПК (выделен жирными стрелками). Согласно теории влияния среды, скорость распада комплекса (III) должна быть чувствительна к изменениям параметров среды, так как при этом происходит делокализация заряда. Особенную роль здесь должна играть диэлектрическая проницаемость среды ϵ , что и наблюдается экспериментально.

Для приблизительной оценки геометрии переходного комплекса была использована известная процедура. Процесс кислотного разложения ГПК можно рассматривать как ион-дипольное взаимодействие. Для константы скорости реакции k между ионом A с зарядом ze и молекулой B с дипольным моментом μ_B , протекающей согласно уравнению $A^{ze} + B \leftrightarrow (AB)^{ze} \rightarrow C + D$ в среде с нулевой ионной силой, Лейдлер и Эйринг предложили уравнение

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left[\frac{z^2 e^2 N_A}{2RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \left(\frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) - \frac{N_A \mu_B^2}{RT r_B^2} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) \right] \quad (8)$$

где k_0 – константа скорости реакции в конденсированной фазе с диэлектрической проницаемостью, равной единице; ε – диэлектрическая проницаемость среды; r_A и r_{\neq} – радиус иона и активированного комплекса соответственно; N_A – число Авогадро. Согласно уравнению (8), зависимость $\ln k$ от $(1/\varepsilon - 1)$ графически должна выражаться прямой, тангенс угла наклона которой равен $z^2 e^2 N_A / 2RT (1/r_A - 1/r_{\neq})$. Это уравнение должно особенно точно описывать скорость реакции в смесях двух растворителей, в которых ее можно регулировать путем изменения относительного содержания компонентов.

Как видно из рис. 16, линейная зависимость по уравнению (8) в указанных координатах выполняется, причем наклон прямой имеет отрицательное значение. Величина $(1/\varepsilon - 1)$ данной системы меньше нуля, поэтому отрицательный наклон прямой возможен только при выполнении условия $r_A < r_{\neq}$, т.е. промежуточный комплекс, распад которого определяет скорость реакции, имеет больший размер, чем исходное вещество, что хорошо согласуется с приведенной схемой 4.

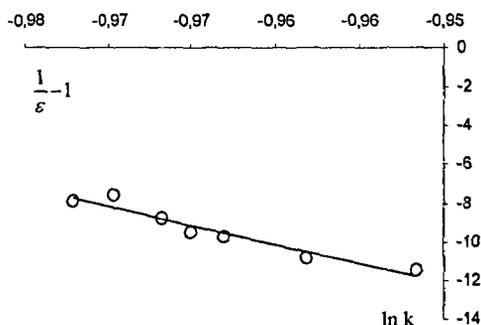


Рис. 16. Корреляция между $\ln k$ и $(1/\varepsilon - 1)$ в реакции разложения ГПК в бинарной смеси ацетонитрил – ацетон. $[ГПК]_0 = 1.1$ моль/л, $[H_2SO_4] = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 50$ °С.

Полученный результат свидетельствует о высоком вкладе электростатической составляющей взаимодействия растворителя в процессе кислотного разложения ГПК.

2.2. Влияние углеводов на кислотно-каталитическое разложение гидропероксида кумола

По существующей технологии в составе технического ГПК всегда содержится кумол в количестве 0.9 ± 0.4 % мас. Поэтому изучение влияния кумола на процесс разложения ГПК представляет научно-практическое значение.

Необходимо отметить, что в углеводородной среде серная кислота не растворяется и в малых количествах не проявляет активность. Однако дальнейшее исследование показало, что добавка углеводорода в полярный растворитель приводит к значительному ускорению реакции. В бинарных смесях кумол/ацетонитрил и бензол/ацетон наблюдались аналогичные результаты: с увеличением концентрации неполярного компонента скорость разложения возрастает (табл. 4, 5). Это свидетельствует о том, что по мере добавления полярного компонента протоны сольватируются в большей степени, что затрудняет пересольватацию гидропероксидом, т.е. лимитирующей стадией процесса становится образование протонированного ГПК.

Если серную кислоту предварительно растворить в низкоосновном и полярном растворителе (например, в ацетонитриле или уксусной кислоте), то ее активность в процессе разложения ГПК возрастает даже на 2 порядка, что позволяет использовать раствор ГПК, содержащий большое количество кумола, например оксидат или укрепленная реакционная масса после первой ступени (~ 60 % раствор ГПК, см.рис. 7б).

Таблица 4 - Влияние ацетонитрила на разложение ГПК в кумоле.
 $t = 50^{\circ}\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,125$ моль/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3,63 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

№	Ацетонитрил		Кумол		ϵ	$k_{эф} \cdot 10^3$, 1/с	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$\ln(k_{эф})$
	моль/л	мол.доля	моль/л	мол.доля				
1	0,139	0,020	6,963	0,980	2,533	3,460	0,253	-5,666
2	0,522	0,071	6,831	0,929	2,909	2,816	0,280	-5,872
3	0,941	0,148	6,578	0,825	3,582	2,311	0,316	-6,070
4	2,094	0,257	6,049	0,643	4,813	1,816	0,359	-6,311

Таблица 5 - Влияние ацетона на разложение ГПК в бензоле.
 $t = 50^{\circ}\text{C}$, $[\text{ГПК}]_0 = 0,125$ моль/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3,63 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

№	Ацетон		Бензол		ϵ	$k_{эф} \cdot 10^3$, 1/с	$\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$	$\ln(k_{эф})$
	моль/л	мол.доля	моль/л	мол.доля				
1	0,142	0,012	11,538	0,988	2,331	1,940	0,235	-6,245
2	0,812	0,075	10,090	0,925	2,679	1,711	0,264	-6,371
3	1,495	0,133	9,723	0,867	3,043	1,399	0,288	-6,572
4	3,367	0,286	8,420	0,714	4,263	1,086	0,343	-6,825

В смешанных растворителях кумол/ацетонитрил и бензол/ацетон эффективная константа скорости реакции коррелирует с параметром Кирквуда растворителя – $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$. В координатах $\ln(k)$ – $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ зависимость линейна (рис.17). Параллельность полученных зависимостей свидетельствует о том, что активированный комплекс (переходное состояние) имеет одинаковую геометрию.

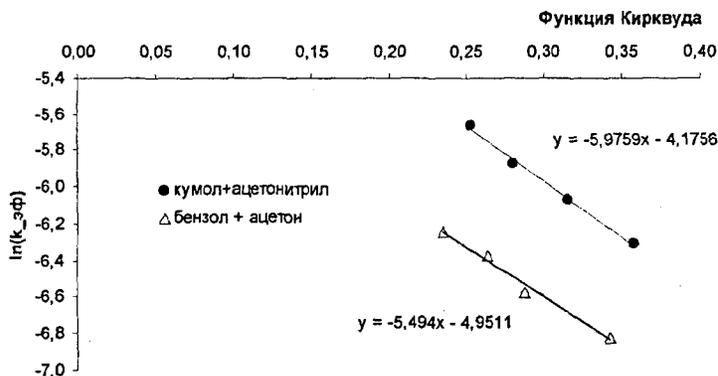


Рис. 17 - Влияние полярного компонента на разложение ГПК в углеводородах.

$$[\text{ГПК}]_0 = 0,315 \text{ моль/л}, [\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, t = 50^{\circ}\text{C}$$

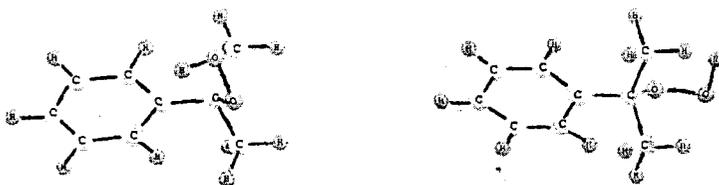
Таким образом, полученные результаты показали возможность использования кумола как компонента среды в процессе кислотно-каталитического разложения ГПК.

2.3. Квантово-химическое исследование кислотно-каталитического разложения гидропероксида кумола

Для пояснения эффектов растворителей нами было проведено квантово-химическое исследование некоторых стадий кислотно-каталитического разложения ГПК. Расчеты производились программой Gaussian 03 гибридным методом теории функционала плотности ВЗЛУР. В качестве предварительного использовался базисный набор 6-31G(d), полученные результаты уточнялись в расширенном базисном наборе 6-311++G(df,p). Расчет производился для газовой фазы, т.е. мы имеем дело с отдельной молекулой, не испытывающей никакого влияния со стороны соседних молекул (современные квантово-химические методы исследования в жидкой или твердой фазе, к сожалению, еще довольно ненадежны). В ходе расчетов проводилась полная оптимизация всех геометрических параметров молекул. Соответствие найденных структур минимумам энергии и переходным состояниям доказывалось соответственно всеми положительными собственными значениями или наличием одного отрицательного собственного значения матрицы Гессе.

В качестве стартовой точки при поиске переходных состояний служили либо результаты известных работ, либо структуры, составленные по «химической интуиции». После локализации переходного состояния во всех случаях производились спуски (IRC) из переходного состояния в сторону продуктов и в сторону реагентов с шагом $0.02 - 0.03$ Å по поверхности потенциальной энергии. После завершения спусков с последней найденной точки производился досчет (оптимизация) для уточнения конформации реагентов (и продуктов реакции), и структуры предреакционного комплекса (в случае бимолекулярных реакций).

Вначале была проведена оптимизация структуры гидропероксида кумола. Найдено, что неассоциированная мономерная форма ГПК имеет несколько конформаций, получаемых при вращении вокруг связей C-O и O-O. Энергетически наиболее выгодной является конфигурация ГПК (рис. 18а), имеющая молекулярную водородную связь типа $H \cdots \pi$, образующуюся между атомом гидропероксидного водорода и π -электронами бензольного ядра. Однако во всех рассмотренных нами реакциях участвует другая конформация ГПК, в которой фрагмент O-O-H развернут в противоположную сторону относительно бензольного кольца (рис. 18б). Конформация (б) энергетически несколько менее выгодна (на 7.6 кДж/моль), но в силу отсутствия дополнительной стабилизации фрагмента O-O-H (как в случае а) более реакционноспособна.



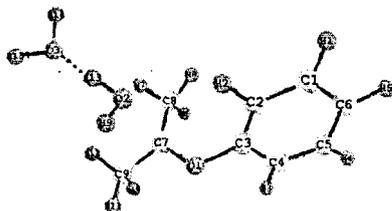
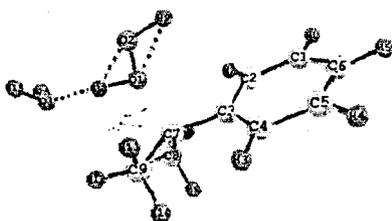
а) $Cum-O^1(-0.31)-O^2(-0.41)-H(+0.41)$ б) $Cum-O^1(-0.33)-O^2(-0.41)-H(+0.41)$

Рис. 18. Стабильные конформации молекулы ГПК

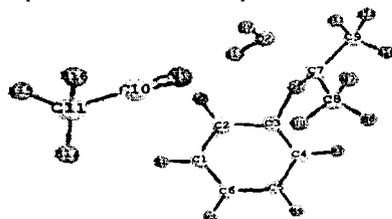
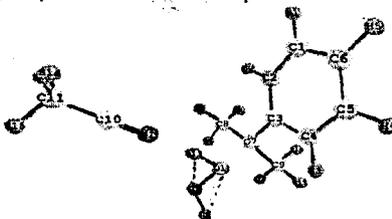
Поскольку свободная частица H^+ в растворе не существует, рассматривался вариант участия в реакции протонизации молекулы ГПК иона гидроксония H_3O^+ и протона, сольватированного другими растворителями. Нам не удалось локализовать переходное состояние реакции присоединения иона гидроксония H_3O^+ к молекуле ГПК ни путем прямого поиска, ни путем сканирования поверхности потенциальной энергии по направлению данной реакции. При приближении иона гидроксония к молекуле ГПК про-

исходят дальнейшие превращения. Это обстоятельство говорит о том, что данная реакция протекает либо совсем безактивационно, либо с очень малой энергией активации.

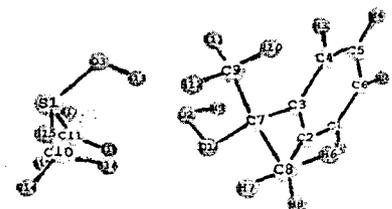
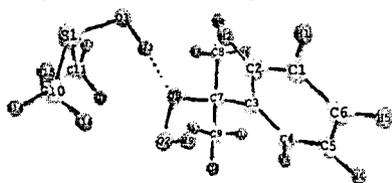
На рис. 18 приведены также заряды на атомах реакционного центра для обеих конформаций. По абсолютным значениям заряды на атомах кислорода очень близки и, следовательно, предпочтительность протонизация того или иного атома кислорода будет определяться стерическими эффектами.



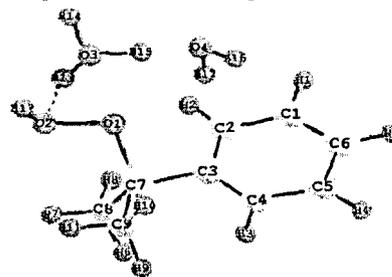
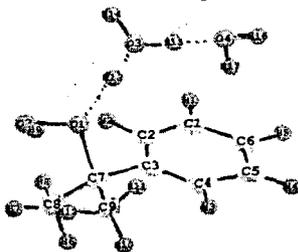
а) $\Delta H_p = -53.6$ ккал/моль, $\Delta G_p = -44.2$ ккал/моль б) $\Delta H_p = -113.4$ ккал/моль, $\Delta G_p = -106.6$ ккал/моль



в) $\Delta H_p = -36.1$ ккал/моль, $\Delta G_p = -25.5$ ккал/моль г) $\Delta H_p = -94.1$ ккал/моль, $\Delta G_p = -86.9$ ккал/моль



д) $\Delta H_p = -28.1$ ккал/моль, $\Delta G_p = -17.0$ ккал/моль е) $\Delta H_p = -27.3$ ккал/моль, $\Delta G_p = -16.3$ ккал/моль



ж) $\Delta H_p = -30.6$ ккал/моль, $\Delta G_p = -19.6$ ккал/моль з) $\Delta H_p = -32.1$ ккал/моль, $\Delta G_p = -21.2$ ккал/моль

Рис. 19 – Предреакционные комплексы, образующиеся при взаимодействии сольватированного различными растворителями протона с алкоксильными и гидроксильными атомами кислорода ГПК.

В зависимости от того, какой из гидропероксидных кислородов, алкоксильный или гидроксильный ($\text{Сипп-С-O}^1\text{-O}^2\text{-Н}$), подвергается протонизации, продукты реакции оказываются различными. Так, в случае атаки иона H_3O^+ по O^1 происходит образование иона карбония ($\text{Ph-C}^+(\text{CH}_3)_2$) и молекул H_2O_2 и H_2O (рис. 19а). Далее карбокатион превращается в МС или ДМФК. В случае же атаки H_3O^+ по O^2 происходит образование катиона $\text{Ph-O-C}^+(\text{CH}_3)_2$ и двух молекул H_2O (рис. 19б). Обе реакции экзотермические. Катион (II, см. схему 4) после взаимодействия с ГПК превращается в фенол и ацетон, при этом вновь генерируется катион (II), ведущий цепь разложения ГПК. Аналогичные результаты были получены в случае протона, сольватированного ацетонитрилом.

При растворении серной кислоты в сильно основных растворителях (ДМСО, формамид и т.д.) пересольватация протона гидропероксидом затруднена (рис. 19д, е), соответственно образование катионов, ведущих цепь, не происходит. При больших концентрациях воды в растворе преобладает ион H_3O_2^+ . С участием этого иона протонизация ГПК также затруднена (рис. 19ж, з), что подтверждается отсутствием кислотного разложения ГПК в сильно разбавленных водных растворах H_2SO_4 .

На качественном уровне значения ΔG_p позволяют оценить скорость реакции с сольватированным различными растворителями протоном. Так, например, для структуры рис. 19г скорость реакции будет выше, чем в случае структуры на рис. 19е. Это соответствует экспериментальным данным: скорость реакции разложения ГПК в ацетонитриле идет достаточно быстро, а в идентичных условиях в ДМСО практически не протекает.

Таким образом, моделирование элементарных стадий кислотно-каталитического разложения квантово-химическими методами позволяет выявить тонкий механизм протекающих процессов с участием гидропероксидов в различных растворителях, что может сыграть неоценимую роль в прогнозировании влияния среды и добавок в превращениях гидропероксидов и, следовательно, в регулировании скорости и селективности процесса кислотно-каталитического разложения ГПК.

2.4. Влияние ассоциативных явлений в растворе на разложение гидропероксида кумола

Изучение кислотно-каталитического разложения в бинарных растворителях показало, что зависимость скорости реакции от состава растворителя проходит через максимум. Это свидетельствует о наличии в системе особых структур, отвечающих максимальной активности как гидропероксида, так и катализатора. Прежде всего это может быть связано с протеканием ассоциативных изменений в системе. Из литературы известно, что, используя уравнение связи универсальных степенных констант жидкости, можно рассчитать степени ассоциации и объемные эффекты в бинарных системах, позволяющие установить соотношения молекул в ассоциатах и вычислить тепловой эффект при их образовании в изобарном процессе растворения.

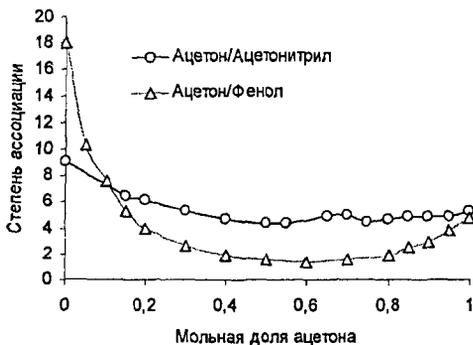


Рис. 20 — Изменение размеров ассоциата в бинарной смеси ацетон/ацетонитрил и ацетон/фенол.

Нами были изучены системы на

основе бинарных смесей фенол/ацетон и ацетон/ацетонитрил. Как видно из рис. 20, добавки ацетона приводят к разрушению ассоциатов фенола, которое продолжается до содержания ацетона 60 % (моль) в смеси. Интересно отметить, что наибольшая скорость разложения ГПК наблюдается в бинарной смеси фенол/ацетон приблизительно такого состава, который используется в промышленности.

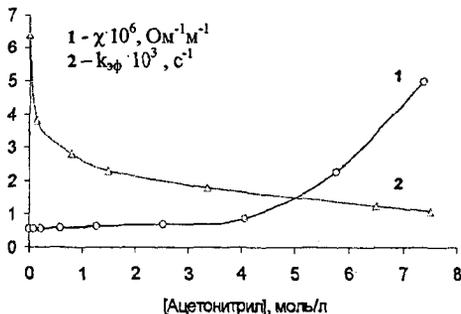
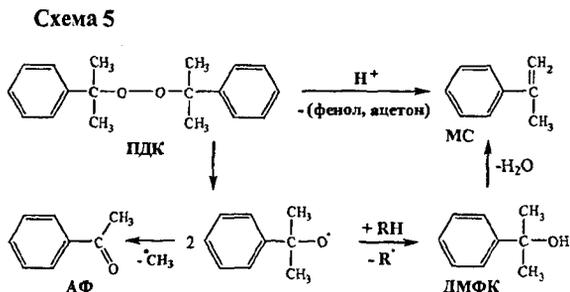


Рис. 21 - Влияние ацетонитрила на электропроводность растворов серной кислоты (1) и на константу скорости разложения ГПК (2) в кумоле. $[\text{ГПК}]_0 = 0.315 \text{ моль/л}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $t = 50^\circ \text{C}$.

чески не происходит. В углеводородной среде (кумол) наблюдается обратная картина: наименьшая электропроводность, и максимальная скорость реакции разложения. Добавка ацетонитрила к кумолу приводит к увеличению электропроводности, вместе с тем скорость реакции разложения ГПК падает (рис. 21). Такая закономерность сохраняется и в среде других растворителей. Отсюда следует, что в растворителе наибольшую активность проявляет не кислота, диссоциированная на ионы, а недиссоциированная серная кислота или ионные пары.

2.5. Исследование процесса дегидратации диметилфенилкарбинола

Как было отмечено выше, кинетика образования и превращения ароматического спирта – диметилфенилкарбинола (ДМФК) в совместном производстве фенола и ацетона играет важную роль. Находясь в составе технического гидропероксида ДМФК, на первой стадии кислотного разложения ГПК в основном превращается в пероксид дикумила (ПДК), который на второй ступени разложения с низкой селективностью (60 ± 5 %)



разлагается на фенол, ацетон и α-метилстирол (α-МС). Остальная часть ДМФК превращается в МС, п-кумилфенол (КФ) и димеры α-метилстирола (ДМС), составляющие основу фенольной смолы. Таким образом, ДМФК является источником образования большого количества смолистых веществ, снижающих эффективность

всего производства. Увеличение выхода МС является актуальной задачей повышения эффективности кумольной технологии фенола и зависит главным образом от параметров реакционной среды.

Селективность превращения ДМФК в основном зависит от условий второй стадии. Известно, что при термическом распаде ПДК образуются ДМФК и АФ. Согласно схеме 5 увеличение концентрации кумола в техническом ГПК должно привести к повышению выхода ДМФК, который далее дегидратируется с образованием МС. Предложенный нами метод увеличения активности серной кислоты в углеводородной среде за счет предварительного растворения ее, например, в уксусной кислоте или ацетонитриле подтвердил его эффективность и в случае процесса дегидратации ДМФК. В кумоле реакция протекает быстро, гладко и почти с количественным выходом МС. Установлено, что расхождение ДМФК происходит одновременно по каталитическим и термическим направлениям. По мере протекания реакции за счет образующейся воды активность катализатора падает. По температурному ходу изменения эффективной константы скорости реакции было найдено, что энергия активации термического превращения составляет 149 кДж/моль, а каталитического – 85.1 кДж/моль.

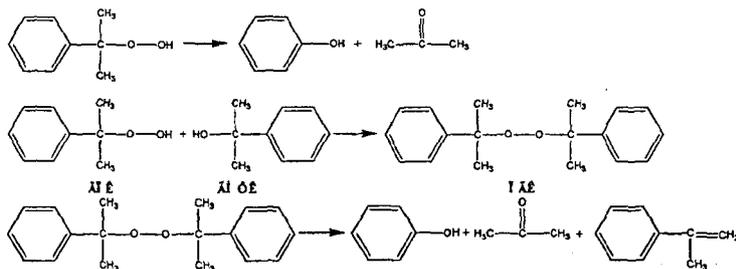
Методом кондуктометрии выявлено, что как в случае кислотного-каталитического разложения ГПК, наибольшую активность в процессе дегидратации ДМФК проявляет недиссоциированная на ионы серная кислота.

Необходимо иметь в виду, что реакционная масса разложения имеет очень сложный состав, где роль каждого компонента в кислотном разложении ГПК и ДМФК трудно оценить количественно. Однако в результате данного исследования было выявлено положительное влияние кумола и как добавки, и как реакционной среды в данных процессах, что свидетельствует о целесообразности использования менее концентрированных растворов ГПК в производстве. Это, с одной стороны, повысит безопасность производства, а с другой – увеличит выход целевых продуктов: фенола, ацетона и α -метилстирола.

2.6. Разработка математической модели процесса

В промышленности наибольшее распространение получил двустадийный способ разложения ГПК, который протекает в две стадии: на I стадии разлагается основная масса ГПК (схема 6), на II стадии реакционная масса разложения (РМР) нагревается до температуры, при которой пероксид дикумила (ПДК) и не распавшийся ГПК превращаются в фенол и ацетон:

Схема 6



В настоящее время стабильность работы узла разложения ГПК регулируют исключительно количеством рециркулята. Анализ состава РМР показывает, что уже на первой ступени разложения образуется около 3 % основных компонентов фенольной смолы. Для повышения эффективности работы узла разложения ГПК и оптимизации процесса нами разработаны математические модели существующих промышленных процессов,

где учтены основные реакции, протекающие в системе, и параметры уравнения Аррениуса (табл.6).

Таблица 6 - Параметры основных реакций первой стадии процесса

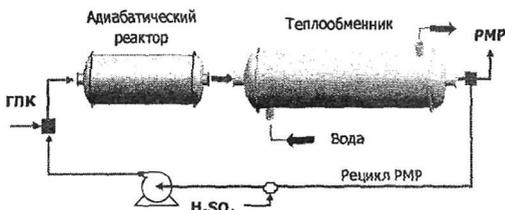
№ п/п	Основные реакции I стадии	E, кДж/кмоль	A	$\Delta H_{рп} \cdot 10^{-5}$, кДж/кмоль
1	ГПК $\xrightarrow{H^+}$ фенол + ацетон	53500	$1,75 \cdot 10^{11}$	- 2,353
2	ГПК + ДМФК $\xrightarrow{H^+}$ ПДК + H ₂ O	56400	$9,51 \cdot 10^{10}$	0,622
3	ДМФК $\xrightarrow{H^+}$ МС + H ₂ O	85100	$5,23 \cdot 10^{13}$	1,764
4	ДМФК + фенол $\xrightarrow{H^+}$ КФ + H ₂ O	82500	$2,58 \cdot 10^{12}$	0,951
5	2 ДМФК $\xrightarrow{H^+}$ ди-МС + 2 H ₂ O	72400	$1,74 \cdot 10^{12}$	1,360

E и A – параметры уравнения Аррениуса; $\Delta H_{рп}$ - тепловые эффекты реакций, рассчитанные при стандартных условиях; КФ – кумилфенол; ди-МС – димер МС.

В научной литературе лишь упоминается о наличии математической модели данного процесса. Однако в большинстве случаев это лишь кинетическая модель, которая не учитывает геометрические параметры реакторного блока, реальную рециркуляцию, ее состав, количество и температуру, состав исходной смеси и т.д. Разработанная нами математическая модель позволяет определить влияние рециркуляции, геометрии и последовательности функционирования реакторов на распределение концентрации всех основных компонентов реакционной смеси и температуры по ходу движения РМР по всей цепочке узла разложения ГПК.

Схема с адиабатическим реактором реализована на ОАО «Казаньоргсинтез» (рис.22), а схема каскада реакторов – на ОАО «Уфаоргсинтез» (рис. 23).

Вариант I

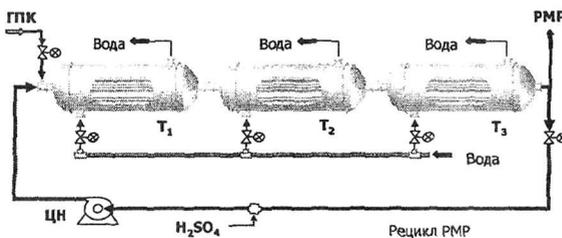


Математическая модель адиабатического реактора:

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dh} = \frac{S}{v} \cdot r_i \\ \frac{dT}{dh} = \frac{S}{v \cdot \rho \cdot C_p} \sum_i \Delta H_i \cdot x_{0i} \cdot r_i \end{cases}$$

Рис.22. Принципиальная схема узла разложения ГПК (ОАО «Казаньоргсинтез»)

Вариант II



Математическая модель реактора-теплообменника:

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dh} = \frac{S}{v} \cdot r_i \\ \frac{dT}{dh} = \frac{S}{v \cdot \rho \cdot C_p} \sum_i \Delta H_i \cdot x_{0i} \cdot r_i - \frac{A_R}{L} \cdot (T - T_i) \\ \frac{dT_i}{dh} = \pm \frac{A_i}{L} \cdot (T - T_i) \end{cases}$$

Рис.23. Принципиальная схема узла разложения ГПК (ОАО «Уфаоргсинтез»)

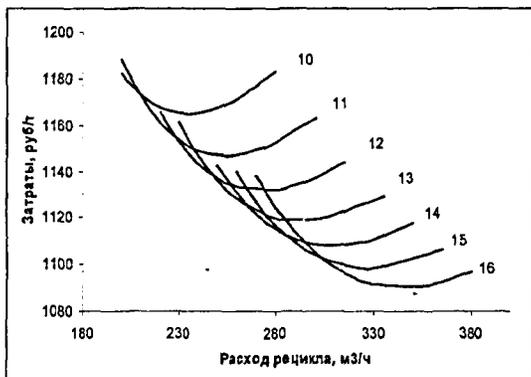


Рис. 24. Зависимость удельных затрат узла разложения ГПК от величины рецикла при различных нагрузках технического гидропероксида (10 + 16 м3/ч).

ловыделения значительно больше скорости теплосъема. Избыток тепла приводит к повышению температуры на выходе из реактора. В существующих производствах весь технический ГПК смешивается с рецикловым потоком реакционной массы разложения (РМР) на входе в реактор. Именно это ограничивает пропускную способность узла по ГПК, так как при увеличении нагрузки по ГПК концентрация гидропероксида на входе в реактор увеличивается, что приводит к повышению температуры. Чувствительность процесса к изменениям начальной концентрации гидропероксида очень высока. Для удержания температуры в допустимых пределах приходится увеличивать расход рецикла. Такой способ смешения ГПК с рециклом повышает опасность и энергоёмкость производства, снижает селективность процесса.

Для повышения безопасности процесса и увеличения пропускной способности узла разложения по гидропероксиду в настоящей работе предлагается организовать ступенчатую подачу технического ГПК по ходу движения реакционного потока в последовательно соединенных между собой кожухотрубчатых теплообменниках (рис. 25). Достоинство такой схемы оформления процесса состоит в том, что тепловая нагрузка распределяется по длине аппарата пропорционально подаче ГПК. Предложенная схема (вариант III) позволит полностью автоматизировать пуск, контроль и останов процесса. Алгоритм регулирования работы узла основан на соблюдении теплового баланса каждого аппарата.

Преимущество питания по ходу каскада (вариант III) по сравнению с классической схемой (вариант II) видно из рис. 25, где показаны профили температуры реакционной смеси и охлаждающей воды по длине каскада реакторов-теплообменников. Подача всего технического ГПК на вход головного аппарата каскада приводит к резкому повышению температуры реакционной смеси до критического значения, температура охлаждающей воды также значительно возрастает. При ступенчатом питании происходит выравнивание температуры, максимальная температура не превышает 40 °С (при указанных нагрузках ГПК), что позволяет селективно вести процесс разложения. В случае изменения нагрузки регуляторы расхода распределяют ее так, чтобы температура реакционной массы находилась в установленном (оптимальном) коридоре значений. Результаты расчета свидетельствуют о достаточно большом запасе тепловой устойчивости и более безопасном проведении процесса по варианту III.

Предложенная математическая модель позволила рассчитать оптимальную кратность рециркуляции для каждой конкретной нагрузки по гидропероксиду по существующей технологии. В качестве критерия оптимальности использована величина удельных затрат на производство единицы продукта. Как видно из рис. 24, на определенную подачу технического ГПК приходится оптимальное количество рецикла.

Из-за высокой скорости и экзотермичности реакции разложения ГПК в промышленности всегда существует проблема теплоотвода: скорость теп-

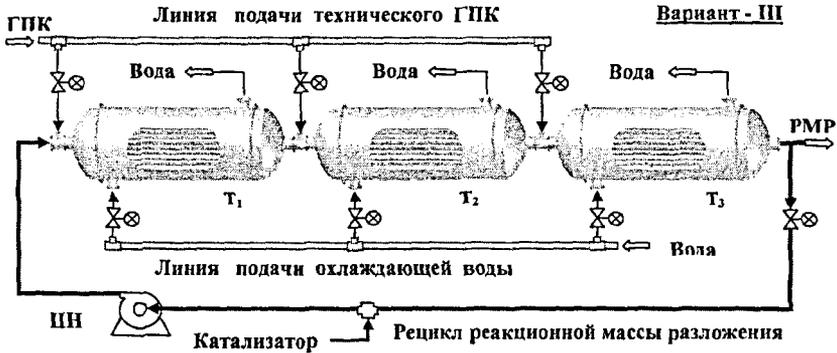


Рис. 25. Предлагаемая схема разложения ГПК: ступенчатая подача реагента

Таким образом, наиболее перспективным является способ разложения ГПК в каскаде реакторов-теплообменников при его подаче по ходу каскада, позволяющий в несколько раз увеличить пропускную способность всего реакторного блока, провести процесс в более мягком, безопасном режиме и с высокой селективностью. Предложенный способ может быть легко реализован в действующих производствах фенола и ацетона без особых капитальных вложений и позволит получить высокие экономические показатели, что подтверждается результатами моделирования в системе «Chemcad».

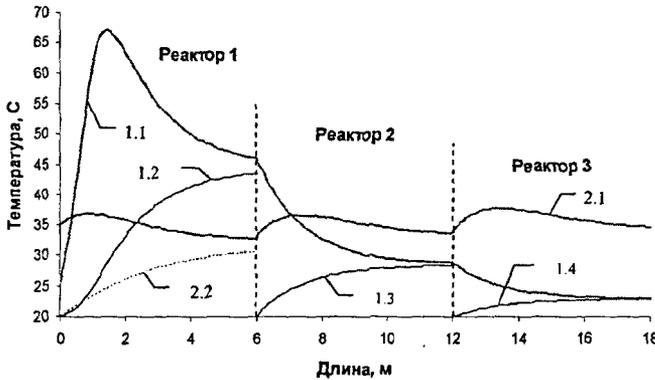


Рис. 26. Профиль температуры реактора-теплообменника: 1.1 - вариант II, 2.1 - вариант III. Расход ГПК - 15 м³/ч, расход рецикла - 110 м³/ч, расход воды - 3x120 м³/ч. 1.2-1.3 и 2.2- температура охлаждающей воды по соответствующим вариантам

Таблица 7 - Сравнение способов разложения ГПК. Подача рецикла - 110 м³/ч

Расход ГПК по реакторам, м ³ /ч				Вода, м ³ /ч	t _{max} , °C	α _{ГПК} , %	α _{ДМФК} , %	Σ (КФ+ДМС), моль/моль фенола
1	2	3	Σ					
15	0	0	15*	2 x 180	99,9	99,9	99,5	0,043
15	0	0	15**	3 x 120	67,2	99,5	90,7	0,024
По варианту III								
4,2	5,25	5,55	15	3 x 120	37,9	98,2	86,4	0,014
5,6	7	7,4	20	3 x 120	44,6	98,2	85,9	0,016
7,0	8,75	9,25	25	3 x 120	51,7	98,3	86,2	0,017
8,4	10,5	11,1	30	3 x 120	59,4	98,5	87	0,019

* - вариант I, ** - вариант II, t_{max} - величина разогрева. КФ- кумилфенол, ДМС- димеры МС.

Поверочные расчеты показывают, что при переводе существующих теплообменников в ОАО «Казаньоргсинтез» (аппараты Т-15/(1-4), рис. 27) в каскад реакторов разложения пропускная способность узла увеличится в 1.8 раз. При одинаковой нагрузке по ГПК относительная конверсия ДМФК увеличится на 11.7 %, выход ПДК возрастет на 36.6 %, а КФ и ДМС уменьшится на 57.5 и 35.6 % соответственно, что приведет существенному увеличению эффективности производства.

Переход в каскад реакторов-теплообменников, как показано в рис.28, позволяет значительно увеличить эффективность работы узла разложения ГПК и провести дальнейшую оптимизации производства. Если увеличить количество реакторов в каскаде, то можно достичь еще большей эффективности реакторного блока. Для модернизации узла разложения ГПК на базе ОАО «Казаньоргсинтез» рекомендуется из шести существующих кожухотрубчатых теплообменников четыре перевести в каскад реакторов, остальные два подключить параллельно и использовать по прямому назначению.

III. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

Побочные продукты основных стадий совместного производства фенола и ацетона и продукты их превращения выводятся из технологической цепочки в виде фенольной смолы, водного раствора фенолята натрия, которые образуются в количестве 120 ± 10 и 80 ± 5 кг на тонну производимого фенола, соответственно. С этими отходами ОАО «Казаньоргсинтез» ежегодно теряет ~ 4500 т фенола. Необходимо отметить, что при очистке ацетона от альдегидов образуется так называемая «альдегидная фракция», которая не классифицируется как отход производства. Нами установлено, что рецикл этой фракции приводит к потере ацетона и повышению энергоемкости производства. Существующая технология позволяет получить кумол высокого качества, при этом образуется большое количество водного раствора отработанного алюмохлорида – катализатора алкилирования бензола пропиленом. Исторически сложилось так, что больше внимания уделялось главному отходу производства – фенольной смоле и ее переработке. Несмотря на существование всевозможных способов переработки, указанные отходы до сих пор не находят квалифицированного применения. Разработка более эффективных способов переработки является актуальной задачей данного производства.

В настоящей работе основное внимание обращено, прежде всего на снижение образования отходов производства за счет повышения селективности основных процессов, а также на комплексную переработку альдегидной фракции, фенолята натрия и ГХА.

3.1. Переработка альдегидной фракции

По существующей технологии альдегидная фракция, представляющая собой смесь ацетона, уксусного и пропионового альдегидов, выделяется в колонне К-2 и рециклом возвращается в емкость Е для осмоления (рис. 29). Для очистки ацетона от альдегидов в колонны К-2 и К-3 подается раствор NaOH, где протекают реакции альдольной конденсации с участием альдегидов. Нами экспериментально было доказано, что теоретически обосновано, что при этом в реакции конденсации вовлекается и ацетон, что приводит к некоторой потере последнего. Были рассчитаны термодинамические параметры соответствующих реакций.

Наличие альдегидов снижает качество товарного ацетона, а существующая технология не позволяет полностью осмолить альдегиды. В ректификационной колонне, по – видимому, из-за плохого контакта щелочи с основной массой эффективностью процесса низка. С другой стороны, процесс альдольной конденсации протекает обратимо: альдо-

ли, образующиеся в исчерпывающей части колонны, в кубовой части вновь превращаются в альдегиды, поэтому полного превращения альдегидов не происходит. За счет циркуляции альдегидной фракции в системе согласно теории рециркуляции М.Ф. Нагиева, происходит концентрирование альдегидов до достижения «равновесной концентрации». Чрезмерное увеличение подачи щелочи приводит к потере ацетона.

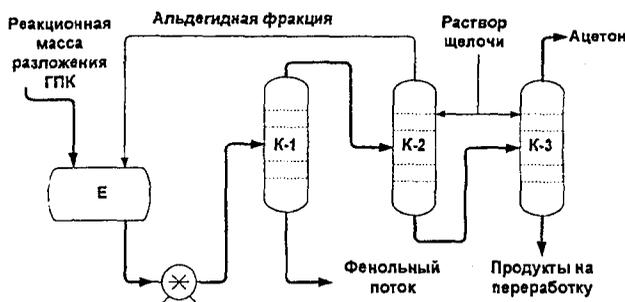


Рис. 29. Существующая схема очистки ацетонового потока от альдегидов

Вывод альдегидной фракции из системы значительно упрощает технологию очистки ацетона, сокращает материальные и энергетические затраты. С этой целью на основе альдегидной фракции была разработана технология получения новой водорастворимой смолы «ПМ-14». Преимущество данной технологии заключается в том, что при получении этой смолы используется второй отход производства – фенолят натрия. Смола «ПМ-14» предназначена для гидроизоляции нефтяных скважин и подземных помещений и по технологичности не уступает существующим реагентам, а по некоторым параметрам (контролируемая полимеризация, неагрессивность, дешевизна, стабильность при хранении и т.д.) даже превосходит аналоги. Она прошла испытания в нефтяных скважинах компании «Шешмаойл», при ремонте Казанского метрополитена и строительстве гостиницы «Казань» как эффективный материал для гидроизоляции.

3.2. Переработка фенолята натрия и гидроксохлористого алюминия

С этим отходом ОАО «Казаньоргсинтез» ежегодно теряет более 1500 тонн фенола. В результате обследования производства, проведенного нами, была установлена причина столь значительной потери фенола, которая заключается в следующем. Для отделения углеводов от фенола к колоннам К-1 подается водный конденсат. Анализ входного потока показал, что концентрация воды для образования азеотропной смеси с углеводородами завышена. Необходимо иметь в виду, что фенол с водой также образует азеотропную смесь, вследствие чего концентрация фенола в дистилляте повышается до 2 - 2.5 %. В дальнейших стадиях этот фенол полностью превращается в фенолят натрия и более 95 % этого отхода после смешения с другими органическими отходами сжигается на факелах предприятия.

Расчет ректификации сложной смеси с помощью программы «Chemcad» и оптимизация работы узла разделения фенола и ацетона позволили определить оптимальную концентрацию воды на питании колонны К-1; она составляет ~14 %. После реализации этого предложения потери фенола в виде фенолята натрия уменьшились почти в 3 раза, а энергоемкость узла – на ~75 %.

Некоторые фенольные заводы для снижения потерь фенола проводят кислотное разложение фенолята натрия, при котором образуется фенол и натриевая соль соответствующей кислоты. Это приводит к образованию большого количества фенолсодержащих сточных вод и необходимости утилизации образующейся соли.

Обработка водного раствора фенолята натрия раствором отработанного алюмохлорида привела к более интересным результатам. При смешении этих отходов образуется нерастворимый в воде продукт – фенолят алюминия, который может быть переработан в катализаторы алкилирования фенола олефинами или использован для других целей, в том числе для получения фенола. Таким образом, весь отход фенолята натрия и ГХА комплексно перерабатывается в высоко рентабельные продукты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В ходе обследования производства установлено, что причиной низкой селективности окисления кумола является высокая концентрация побочных продуктов окисления в возвратном потоке кумола. Найдено, что ректификация оксидата и отмывка обратного кумола приводят к потере около 0.7 ± 0.3 % производимого гидропероксида кумола.
2. Для снижения энергоемкости производства предложено использовать теплоты реакции окисления кумола на нагрев поступающей в реакторы шихты. Предложены способы стабилизации производства, заключающиеся в регулировании рециркуляционных потоков алгоритмом перевода систем на различные нагрузки по шихте без частого останова и пуска реакторов окисления и системы ректификации, установлении оптимального температурного профиля, снижении температуры кубовой части колонны выделения технического гидропероксида кумола, что приводит к снижению потери гидропероксида.
3. В отработанном воздухе реакторов окисления кумола и этилбензола найдены метан и водород, автоматический анализ которых позволит оперативно управлять процессом окисления в промышленности и определить селективность процесса. Установлено, что метан и водород образуются при диспропорционировании из алкоксильных радикалов путем взаимодействия метильного радикала и атома водорода с соответствующим гидропероксидом и углеводородом.
4. Для увеличения скорости окисления предложен гомогенный катализатор на основе 2-этилгексаноата кобальта (II), в присутствии которого скорость накопления ГПК составляет более 14 % мас. в час, а селективность – 90 ± 2 % вплоть до конверсии кумола более 20 %. Рекомендуемая концентрация катализатора в шихте в пересчете на металлический кобальт – $7 \pm 0,5$ ppm. Для повышения селективности каталитического окисления кумола необходимо воздух разбавить азотом или отработанным воздухом. Оптимальная концентрация O_2 на входе в реактор составляет 15 ± 1 % об.
5. Для повышения производительности реакторов окисления необходимо перейти к прямоточному режиму подачи газа-окислителя и шихты в низ реактора. Переход к прямоточному режиму при использовании катализатора (или инициатора – пероксида дикумила) повысит производительность существующих реакторов окисления более чем на 50 %. Для снижения потери гидропероксида кумола на стадии укрепления необходимо отказаться от второй ступени ректификации, оксидат подвергнуть вакуумному дросселированию, а кубовую часть отправить на кислотное разложение гидропероксида. Это приведет к снижению энергоемкости узла ректификации оксидата на 42 %.

6. Установлено что, с помощью подбора растворителя можно управлять скоростью и селективностью процесса разложения гидропероксида кумола. Предложен способ гомогенизации серной кислоты в кумоле, заключающийся в ее предварительном растворении в полярном и электрофильном растворителе, например в уксусной кислоте или ацетонитриле. Добавка кумола в полярный растворитель значительно увеличивает скорость и селективность разложения гидропероксида кумола, а также выход α -метилстирола.
7. Установлено, что наиболее эффективным способом кислотного разложения гидропероксида кумола является проведение процесса в каскаде кожухотрубчатых теплообменников при его ступенчатой подаче на вход каждого аппарата, что позволяет провести процесс безопасно, с высокой селективностью и производительностью. Разработана математическая модель, описывающая данный процесс в различных реакторах и схемах их комбинации.
8. Изучены кинетические закономерности реакции жидкофазной дегидратации диметилфенилкарбинола в среде кумола в условиях катализа серной кислотой. Предложен формальный механизм реакции и определены причины ингибирования катализатора в ходе процесса. Предложена математическая модель реакции дегидратации и получено интегральное кинетическое уравнение, адекватно описывающее процесс при всех изученных условиях. Изучено влияние гидропероксида кумола и ацетофенона на реакцию дегидратации. Выполнен квантово-химический расчет параметров переходного комплекса при катализе серной кислотой.
9. Разработаны новые технологии комплексной переработки отходов совместного производства фенола и ацетона. Предлагается выделить альдегидную фракцию и переработать ее совместно с фенолятом натрия в смолу «ПМ-14», которая используется в процессе гидронизации нефтяных скважин и подземных помещений. Вторым перспективным направлением переработки данной фракции является гидрирование ее в соответствующие спирты. Это позволит получить смесевые растворители различного назначения. Рассчитаны термодинамические параметры основных реакций, определены условия селективного гидрирования альдегидов.
10. Предложено использование водного раствора фенолята натрия в производстве компонента тампонажных растворов для нефтедобычи. Разработана технология совместной переработки фенолята натрия и алюмохлорида в продукт промышленного назначения.
11. Создан научный задел для усовершенствования окислительных процессов получения гидропероксидов и продуктов их превращения, что позволит в дальнейшем интенсифицировать технологии наиболее важных мономеров на Российских предприятиях.

Основное содержание работы изложено:

- в статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:
1. Дахнави, Э. М. Математическая модель кислотно-каталитического разложения гидропероксида кумола / Э. М. Дахнави, Х. Э. Харлампили, В. Н. Кудряшов // *Химическая промышленность сегодня*. – 2010. – №5. – С. 15–24.
 2. Дахнави Э. М. Перспективы развития кислотно-каталитического разложения ГПК / Э. М. Дахнави, Х. Э. Харлампили // *Вестник Казанского государственного технологического университета*. – 2010. – № 4. – С. 277–289.

3. Дахнави, Э. М. Получение смешанных растворителей из альдегидной фракции / Э. М. Дахнави // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 1. – С. 17– 20.
4. Гагарин М. А. Влияние ацетофенона на жидкофазную дегидратацию диметилфенилкарбинола / М. А. Гагарин, Э. М. Мамедов (Дахнави), Х. Э. Харлампиди // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т.75. – Вып. 4. – С. 599–602.
5. Дахнави, Э. М. Вклад электростатического взаимодействия с растворителем при разложении гидропероксида кумола / Э. М. Дахнави., Н. Н. Батыршин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 12. – С. 14–17.
6. Дахнави, Э. М. Математическая модель разложения гидропероксида кумола в адиабатическом реакторе / Э. М. Дахнави // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 2. – С. 30–33.
7. Дахнави, Э. М. Математическая модель разложения гидропероксида кумола в теплообменнике / Э. М. Дахнави // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 3. – С. 37–40.
8. Дахнави, Э. М. Влияние температуры на процесс каталитического окисления кумола / Э.М. Дахнави, И.Г. Разяпов, Х.Э. Харлампиди // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 263–266.
9. Дахнави, Э. М. Влияние температуры на процесс эпексидирования октена-1 гидропероксидом кумола / Э. М. Дахнави, О. В. Соловьева, Х.Э.Харлампиди // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 259–262.
10. Дахнави, Э. М. Кинетический анализ процесса эпексидирования октена-1 гидропероксидом кумола. Сообщение I. Влияние начальной концентрации гидропероксида / Э. М. Дахнави [и др.] // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2010. – № 1. – С. 250–257.
11. Дахнави (Мамедов), Э. М. Гидродинамические эффекты в процессах окисления углеводов/ Э. М. Мамедов, О. Е. Калачева, Х. Э. Харлампиди // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2000. – С. 80–85.
12. Дахнави, Э. М. Образование метана в процессах окисления этилбензола и изопропилбензола / Э. М. Дахнави. [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.24. – № 3. – С. 39–44.
13. Дахнави, Э. М. Квантово-химический расчет некоторых элементарных реакций кислотно-каталитического разложения гидропероксида кумола / Э. М. Дахнави, Д. В. Чачков // Бутлеровские сообщения, – 2011. – Т.25. – № 4. – С. 1–7.

- получены патенты и свидетельства:

14. Патент РФ №2156158, МПК⁷ B01F5/10, B01F7/26. Перемешивающее устройство [текст] / Э.М. Дахнави (Мамедов), Х.Э. Харлампиди; заявители и патентообладатели Научно-производственный центр «Панхимтех», Казан. гос. технол. ун-т., – № 99124985/12(026278); заявл. 25.11.1999; опубл. 20.09.2000, Бюл. № ____.
15. Свидетельство на полезную модель РФ №14356, МПК⁷ B01F5/00. Перемешивающее устройство [текст] / Э.М. Дахнави (Мамедов); заявители и патентообладатели Научно-производственный центр «Панхимтех», Казан. гос. технол. ун-т., – № 99124729/20 (026288); заявл. 25.11.1999; опубл. 20.07.2000.
16. Свидетельство на полезную модель РФ № 21197, МПК⁷ C07C15/46. Устройство для получения альфа-метилстирола [текст] / Э.М. Дахнави (Мамедов); заявители и патентообладатели Научно-производственный центр «Панхимтех», Казан. гос. технол. ун-т., – № 2001120026/20 (021413); заявл. 18.07.2001; опубл. 24.08.2001.

- в статьях, опубликованных в журналах и сборниках научных трудов:

17. Дахнави (Мамедов), Э. М. Кинетика жидкофазной дегидратации диметилфенилкарбинола / Э. М. Мамедов, М. А. Гагарин, Х. Э. Харлампиди // Исследовано в России. – 2001. – С. 1624–1631.
18. Дахнави (Мамедов), Э. М. Иницированное окисление кумола / Э. М. Мамедов [и др.] // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Сборник научных трудов. – Нижнекамск. – 1999. – С. 130–136
19. Дахнави (Мамедов), Э. М. Влияние растворителя на кислотно-каталитическое разложение гидропероксида кумола / Э. М. Мамедов (Дахнави), Н. Н. Батыршин, Х. Э. Харлампиди. // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Сборник научных трудов. – Нижнекамск, – 1993. – С. 57-61
20. Дахнави (Мамедов), Э. М. Влияние ацетонитрила на жидкофазное окисление кумола кислородом воздуха / Э. М. Мамедов, Х.Э. Харлампиди, В.Г. Иванов // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Сборник научных трудов. –Нижнекамск, – 1993. –С. 79–85.
21. Дахнави, Э.М. Влияние режима окисления этилбензола на накопление органических кислот /Э.М. Дахнави, Х.Э. Харлампиди // Тепломассобменные процессы и аппараты химической технологии: Межвузовский тематический сборник научных трудов. Казан. гос. технол. ун-т. –Казань. –2000. –С.75-82.
22. Дахнави (Мамедов), Э.М. Кинетика дегидратации диметилфенилкарбинола в среде кумола/ Э.М. Дахнави (Мамедов) М.А. Гагарин, Х.Э. Харлампиди // В сб. «Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов». – Нижнекамск, – 2001. –С. 43–46.

- в материалах международных и российских конференций:

23. Дахнави, Э. М. Энергосберегающие технологии и комплексная переработка отходов производства фенола и ацетона / Э. М. Дахнави, В. Н. Кудряшов, Х. Э. Харлампиди // Передовые технологии и перспективы развития ОАО «Казаньоргсинтез»: Междунар. юбил. науч.-практ. конф. – Казань, 2008. – С. 97–98.
24. Дахнави, Э. М. Окисление кумола в присутствии гомогенных каталитических систем / Э. М. Дахнави, И. Г. Разяпов, Х. Э. Харлампиди // Окисление, окислительный стресс и антиоксиданты: Всерос. конф. молодых ученых и III школы им. академика Н.М. Эммануэля. – М., 2008. – С. 107.
25. Дахнави, Э. М. Комплексное использование ресурсов и отходов совместного производства фенола и ацетона на ОАО «Казаньоргсинтез» / Э. М. Дахнави [и др.] // Комплексное использование ресурсов и отходов: науч.-практ. конф. – М., 2008. – С. 46.
26. Дахнави, Э. М. Результаты обследования промышленного окисления этилбензола и изопропилбензола в Татарстане / Э.М. Дахнави [и др.] // Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация: Всерос. науч. конф., Пероксиды – 2009: XII Всерос. науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. – Уфа, – 2009. – С. 15– 16.
27. Разяпов, И. Г. Окисление изопропилбензола в присутствии кобальт содержащего комплекса / И.Г. Разяпов, Э.М. Дахнави, Х.Э. Харлампиди // Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация: Всерос. науч. конф., Пероксиды – 2009: XII Всерос. науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. – Уфа, – 2009. – С. 125.
28. Дахнави, Э. М. Кинетика процесса эпоксирирования октена-1 гидропероксидом кумола / Э.М. Дахнави // Химическая кинетика окислительных процессов. Окисление и антиокислительная стабилизация: Всерос. науч. конф., Пероксиды – 2009:

- XII Всерос. науч. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. – Уфа, – 2009. – С. 85–88.
29. Дахнави, Э. М. Оптимизация производства гидропероксида кумола / Э. М. Дахнави, Х. Э. Харлампиди // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений –V Кирпичниковские чтения: XIII Междунар. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов. – Казань, 2009. –С. 54
30. Дахнави (Мамедов), Э. М. Роль среды в кислотно-каталитическом разложении гидропероксида кумола / Э. М. Мамедов [и др.] // Научно-технические проблемы химической технологии: V Междунар. Науч.-техн. конф. Ярославль, 1998. - Т.1. - С. 101.
31. Дахнави (Мамедов), Э. М. Высокоэффективные реакторы для малотоннажной химии / Э. М. Мамедов, Х. Э. Харлампиди // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: I Всерос. науч.-практ. конф. – Уфа, 2000. – С. 34.
32. Дахнави (Мамедов), Э. М. Пути интенсификации окисления углеводородов / Э.М. Дахнави (Мамедов) // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: II Всерос. науч.-практ. конф. – Уфа, 2001. – С. 71–72.
33. Дахнави (Мамедов), Э. М. Влияние гидродинамического режима в реакторе на накопление органических кислот / Э. М. Мамедов, М. А. Гагарин, Х. Э. Харлампиди // XI Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов. – М., 2003. – С. 74
34. Дахнави (Мамедов), Э.М. Роль среды в кислотно-каталитическом разложении гидропероксида кумола / Э.М. Мамедов [и др.] // Научно-технические проблемы химической технологии: Тез. докл. 5-й международной научно-технической конференции. – Ярославль, 1998, –Т.1. –С. 101.
35. Гагарин. М.А. Исследование реакции кислотно-каталитического разложения гидропероксида кумола в ароматических углеводородах / М. А. Гагарин, Э. М. Мамедов (Дахнави) // Нефтехимия-99: V Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов. - Нижнекамск, 1999. - С. 102-103.
36. Дахнави, Э. М. Использование принципа супероптимальности Нагива в совместном производстве фенола и ацетона / Э. М. Дахнави, Х. Э. Харлампиди // Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки: Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием – Баку, 2010. – С. 44.
37. Дахнави, Э. М. Возможность промышленной реализации каталитического окисления кумола / Э. М. Дахнави [и др.] // Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки: Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием – Баку, 2010. – С. 133-134.

Заказ № 109

Тираж 120 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, г.Казань, ул. К.Маркса, 68

40