Федосов Алексей Евгеньевич. Разработка высокоэффективной технологии получения метилэтилкетона : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.04 / Федосов Алексей Евгеньевич; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2008. - 150 с. : ил. РГБ ОД, 61:08-2/108

ДЗЕРЖИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)

НИЖЕГОРОДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО

УНИВЕРСИТЕТА им. Р.Е.АЛЕКСЕЕВА /

На правах рукописи

Ш4.20 0.8 11500 м

ФЕДОСОВ АЛЕКСЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ

МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

05.17.04 - Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

профессор, Данов СМ.

Москва-2008

***p***

**СОДЕРЖАНИЕ**

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 5

1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЭК 7

1.1 Получение МЭК на основе н-бутена 8

1.1.1 Дегидрирование втор-бутилового спирта 8

1.1.1.1 Сернокислотный метод получения втор-бутилового спир- ~

та

1.1.1.2 Гетерогенно-каталитический метод получения втор-бутилового Q

спирта

1.1.1.3 Получение МЭК окислением или дегидрированием втор- 1Л

бутилового спирта

1.1.2 Окисление н-бутенов в присутствии хлоридов палладия и меди . ~

(Waker-процесс)

1.1.3 Получение МЭК прямым окислением н-бутенов на бесхлорид- .,-

ном катализаторе

1.2 Совместное получение уксусной кислоты и МЭК окислением ^

н-бутана

1.3 Другие способы получения МЭК 24

1.4 Постановка задачи 28

2 ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ 3

ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАЛИТА ТИТАНА

2.1 Изучение влияния исходного соотношения реагентов 33

2.1.1 Изучение влияния соотношения ТБОТ/ТЭОС 33

2.1.2 Изучение влияния соотношения ТПАГ/ТЭОС 35

2.2 Изучение влияния условий гидротермальной обработки ~д

(ГТО)

2.2.1 Изучение влияния перемешивания на стадии ГТО 39

2.2.2 Изучение влияния температуры на стадии ГТО 43

***ъ***

Изучение влияния времени проведения стадии ГТО 46

Изучение стадий постгидротермальной обработки 47

Изучение стадии промывки катализатора 47

Изучение стадии прокаливания катализатора 49

Оптимальные условия синтеза силикалита титана 53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ Н-БУТАНА 55

НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Исследование влияния природы растворителя 55

Исследование влияния соотношения реагентов 58

Исследование влияния рН среды *59*

Исследование влияния концентрации катализатора 60

Исследование влияния температуры 62

Оптимальные условия синтеза МЭК 64

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ

МОДЕЛИ СИНТЕЗА МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА 65

ПРИ КАТАЛИЗЕ СИЛИКАЛИТОМ ТИТАНА

Механизм окисления н-бутана водными растворами пероксида ~

водорода на силикалите титана (TS-1)

Исследование кинетики и разработка математической модели ,д

синтеза метилэтилкетона при катализе силикалитом титана

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАДИИ ВЫДЕЛЕНИЯ И ?6

ОЧИСТКИ МЭК

Основные методы очистки и выделения МЭК 76

Изучение фазовых равновесий жидкость-жидкость в системе <,,

продуктов синтеза метилэтилкетона

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧНЕ- *RR*

СКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА

Описание принципиальной технологической схемы получения *„„*

метилэтилкетона

***н***

*2* Оптимизация параметров и выбор режимов работы оборудова- „о

ния технологической схемы получения метилэтилкетона

3 Сравнительный технико-экономический анализ разрабатывав- *Q~*

мой технологии

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И

АНАЛИЗА

1 Исходные вещества 99

2 Описание методики экспериментов по изучению кинетики . п п

окисления н-бутана пероксидом водорода

3 Описание методики проведения опытов в проточном реакторе.. 101

4 Методика определения пероксида водорода 102

5 Методика газохроматографического анализа 103

6 Описание методики изучения равновесия жидкость-жидкость . „.

в системе метилэтилкетон-вода-экстрагент

7 Методика исследования структуры и морфологии силикалита . ~fi

титана

8 Методика определения содержания титана в силикалите тита- . ft*,*

на

ВЫВОДЫ 108

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 109

ПРИЛОЖЕНИЯ 117

ВВЕДЕНИЕ

Метилэтилкетон используется в нефтеперерабатывающей и

нефтехимической промышленности на установках депарафинизации масел и

обезмасливания парафинов, в лакокрасочной промышленности в качестве

компонента летучей части для полиуретановых покрытий, в

деревообрабатывающей промышленности для получения различных клеев, в

промышленности резинотехнических изделий, в парфюмерной

промышленности и других отраслях. Сейчас в мире производится около ~1

млн. тонн метилэтилкетона.

Жесткие требования экологического и экономического характера

диктуют настоятельную необходимость создания новых технологий

получения МЭК, которые могли бы заменить существующие

многостадийные процессы, приводящие к образованию большого количества

отходов. Наибольший интерес в данной области представляют способы,

основанные на использовании более доступного сырья н-бутана и

экологически чистых окислителей: молекулярного кислорода или пероксида

водорода.

Кроме того, на наш взгляд, особый интерес в качестве возможного

катализатора процесса синтеза МЭК представляет силикалит титана (TS-1). О

перспективности его использования свидетельствует, в частности, разработка

и промышленная реализация в последние годы ряда новых крупнотоннажных

процессов органического синтеза.

Совершенствование и оптимизация процесса получения

метилэтилкетона возможна лишь при изучении и анализе комплекса

информации по закономерностям реакций, протекающих при синтезе

метилэтилкетона, и на этой основе подбор более производительного

катализатора и разработка эффективной схемы выделения товарного МЭК.

Настоящая работа посвящена разработке новой технологии

получения МЭК жидкофазным окислением н-бутана водными растворами

**5**

пероксида водорода на гетерогенном титансодержащем катализаторе (TS-1) с

улучшенными технико-экономическими показателями по сравнению с

известными методами. При этом были решены следующие задачи:

разработан эффективный катализатор, изучены основные кинетические и

физико-химические закономерности процесса.\_\_

выводы

1. Оптимизирована методика получения катализатора на основе силикалита

титана (TS-1) для гетерогенно-каталитического процесса получения

метилэтилкетона жидкофазным окислением н-бутана пероксидом водорода.

2. Впервые представлена количественная информация по влиянию природы

растворителя, концентрации катализатора, температуры, рН среды и

соотношения реагентов на основные параметры процесса (выход, степень

превращения и начальная скорость образования) при синтезе МЭК на

лабораторных установках периодического и непрерывного действия.

3. Изучены кинетические закономерности гетерогенно-каталитического

окисления н-бутана в метилэтилкетон на разработанном катализаторе.

Получены кинетические уравнения образования метилэтилкетона и разложения

пероксида водорода, адекватно описывающее экспериментальные данные.

Найдены зависимости эффективных констант скорости образования

метилэтилкетона и разложения пероксида водорода от температуры.

4. Определены необходимые для расчета технологического оборудования на

стадии разделения реакционной массы данные по взаимной растворимости

МЭК и воды, по равновесию жидкость-жидкость в системах МЭК-вода-

углеводород (толуол, о-ксилол, п-ксилол, м-ксилол, изопропилбензол, н-

пентан). Показано преимущество ароматических углеводородов,' как

экстрагентов при очистке МЭК от воды.

5. Разработана высокоэффективная технология получения МЭК,

преимуществами которой является использование в качестве сырья н-бутана и

окислителя - пероксида водорода, защищенная патентом РФ.

6. Проведена оптимизация основных параметров технологической схемы

получения МЭК и определена ориентировочная себестоимость

метилэтилкетона по предложенному способу.

7. Разработаны ≪Исходные данные для проектирования опытно-

промышленной установки получения МЭК мощность 50 кг/сутки≫.\_\_