
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.015.34:66.011

**РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ,
ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭПИХЛОРОГИДРИНА****Е.А. Охлопкова[@], аспирант, Л.А. Серафимов, профессор, А.В. Фролкова,
доцент, П.П. Цекин, старший научный сотрудник**

*Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: ea.okhl@ya.ru

Одним из перспективных направлений получения эпихлоргидрина, важного продукта основного органического синтеза, является жидкофазное эпексидирование хлористого аллила водным раствором пероксида водорода в среде метанола в присутствии титансодержащего цеолита. В данной работе проведен термодинамико-топологический анализ диаграммы фазового равновесия многокомпонентной смеси продуктов синтеза эпихлоргидрина по этому методу. Данная смесь содержит аллилхлорид, метанол, воду, эпихлоргидрин, 3-хлор-1,2-пропандиол, 3-хлор-1-метоксипропанол-2 и пероксид водорода. Пероксид водорода, 3-хлор-1,2-пропандиол и 3-хлор-1-метоксипропанол-2 объединены во фракцию тяжелокипящих компонентов. Таким образом, в работе исследована структура диаграммы фазового равновесия пятикомпонентной системы. На основе проведенного анализа разработана принципиальная технологическая схема разделения реакционной массы с получением эпихлоргидрина требуемой чистоты, содержащая пять ректификационных колонн и один флорентийский сосуд.

Ключевые слова: эпихлоргидрин, фазовое разделение, математическое моделирование, разделительный комплекс.

**SEPARATION OF A MULTICOMPONENT SYSTEM FORMED
IN THE PRODUCTION OF EPICHLOROHYDRIN****Е.А. Okhlopko[@], L.A. Serafimov, A.V. Frolkova, P.P. Tsekin**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: ea.okhl@ya.ru

Epichlorohydrin is an important product of the basic organic synthesis. One promising direction of epichlorohydrin manufacturing is the liquid-phase epoxidation of allyl chloride with an aqueous solution of hydrogen peroxide in an organic solvent, methanol, in the presence of a heterogeneous catalyst, a titanium-containing zeolite. The multicomponent system of epichlorohydrin production according to this method contains allyl chloride, methanol, water, epichlorohydrin, 3-chloro-1,2-propanediol, 3-chloro-1-methoxypropanol-2 and hydrogen peroxide. In this work the thermodynamic topological analysis of the phase diagram of this multicomponent system of epichlorohydrin production was performed. On the basis of this study a principal technological scheme of separation of the studied system containing five distillation columns and a Florentine vessel was proposed.

Keywords: epichlorohydrin, phase equilibrium, mathematical simulation, separation complex.

Введение

Эпихлоргидрин является важным продуктом основного органического синтеза. Он используется для производства множества продуктов, которые применяются в разных отраслях промышленности. Эпихлоргидрин содержит в себе активную эпокси-группу и подвижный атом хлора, благодаря которым легко вступает в различные реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения и замещения. На его основе производятся краски, клеи, ионообменные смолы, синтетические волокна, каучуки, характеризующиеся высокой термостойкостью и газонепроницаемостью [1]. Около 80% продукции на основе эпихлоргидрина используется для получения эпоксидных смол [2].

Мировое производство эпихлоргидрина оценивается более чем 1.8 млн. т в год [3]. В России функционировало две промышленные установки получения эпихлоргидрина, суммарная производительность которых не превышала 66 тыс. т в год, что составляло около 3.8% мирового производства, однако в 2010 году они были выведены из эксплуатации. Таким образом, проблема создания производства эпихлоргидрина на основе перспективных методов получения является актуальной задачей.

На сегодняшний день существует несколько промышленно значимых технологий его получения. Одним из перспективных направлений является жидкофазное эпоксирирование аллилхлорида водным раствором пероксида водорода [4, 5] в среде метанола в присутствии гетерогенного катализатора [6] – титансодержащего цеолита [7], в результате которого образуется многокомпонентная смесь.

В настоящей работе исследовано фазовое равновесие многокомпонентной смеси продуктов синтеза эпихлоргидрина, полученного по данному методу. На основе термодинамико-топологического анализа диаграммы фазового равновесия предложена схема разделения реакционной массы с получением эпихлоргидрина требуемой чистоты.

Теоретическая часть

Жидкофазное эпоксирирование аллилхлорида водным раствором пероксида водорода происходит в среде органического растворителя – метанола [7]. Растворитель в данном процессе играет роль гомогенизатора аллилхлорида и пероксида водорода. Его концентрация оказывает существенное влияние на эпоксирирование. Тройная система аллилхлорид–метанол–вода характеризуется наличием области расслаивания, поэтому выбор концентрации растворителя, с одной стороны, ограничивается возможностью получения гомогенной реакционной смеси, а с другой – нецелесообразностью значительного ее

разбавления, так как это осложнит последующее выделение эпихлоргидрина.

Для изучения влияния концентрации метанола на процесс эпоксирирования аллилхлорида автором [7] была проведена серия опытов при различных концентрациях растворителя и постоянных количествах реагентов и катализатора. Исследования показали, что процесс эпоксирирования целесообразно проводить при содержании растворителя, близком к 55-60% мас., что соответствует мольному соотношению метанол–аллилхлорид (4.2-5.3):1. При содержании метанола менее 55% мас. возрастает вероятность перехода от гомофазному к гетерофазному состоянию. Содержание растворителя более 60% мас. приводит к снижению скорости процесса и осложняет последующую стадию выделения эпихлоргидрина из-за сильного разбавления реакционной массы. При содержании растворителя 55-60% мас. достигается достаточно высокая скорость эпоксирирования и выход целевого продукта.

Также в источнике [7] было показано, что процесс эпоксирирования аллилхлорида пероксидом водорода целесообразно проводить при избытке аллилхлорида. Была проведена оценка влияния начального соотношения аллилхлорид–пероксид водорода на основные закономерности эпоксирирования. Исследования показали, что для обеспечения высокого выхода целевого продукта при больших степенях превращения пероксида водорода начальное отношение аллилхлорид–пероксид водорода целесообразно поддерживать в диапазоне 3-4 (мол./мол.).

Исходя из вышеизложенного можно прийти к выводу, что для поддержания рекомендованных условий потоки аллилхлорида и метанола необходимо отправлять в рецикл.

В результате реакции образуется многокомпонентная смесь, содержащая: аллилхлорид (АХ), метанол (М), воду (В), эпихлоргидрин (ЭХГ), 3-хлор-1,2-пропандиол (ХПД), 3-хлор-1-метоксипропанол-2 (ХМП), пероксид водорода (ПВ). Состав многокомпонентной смеси, образующейся при получении эпихлоргидрина в количестве 50000 т в год был получен на основании источников [8, 9] и приведен в табл. 1.

Согласно данным [7], компоненты ПВ, ХМП и ХПД не образуют азеотропов с другими компонентами, следовательно, они могут быть объединены во фракцию тяжелокипящих компонентов (ТКФ). В дальнейшем при анализе структуры диаграммы фазового равновесия будем рассматривать пятикомпонентную систему АХ – М – В – ЭХГ – ТКФ.

Расчетная часть

Ранее в работе [10] были подобраны параметры бинарного взаимодействия, позволяющие адекватно описывать фазовое равновесие в четырехкомпонент-

Таблица 1. Температуры кипения, количества и концентрации компонентов, входящих в состав семикомпонентной смеси, образующейся в производстве эпихлоргидрина

Компонент смеси	$T_{кип}, ^\circ C$	Количество компонента, кг/ч	Концентрация компонента, % мас.	Концентрация компонента, мол. доли
Аллилхлорид	45.0	10490.00	16.66	0.0761
Метанол	64.5	38800.00	61.61	0.6723
Вода	100.0	6848.50	10.88	0.2111
Эпихлоргидрин	116.1	6390.00	10.15	0.0384
Пероксид водорода	150.0	7.50	0.01	0.0001
3-Хлор-1-метоксипропанол-2	171.0	189.00	0.30	0.0008
3-Хлор-1,2-пропандиол	213.0	248.00	0.39	0.0012
Всего		62973.00	100	1

ной системе АХ – М – В – ЭХГ. Показано, что в системе имеется три бинарных азеотропа, информация о которых представлена в табл. 2.

Зная температуры кипения компонентов и азеотропов, можно провести термодинамико-топологический анализ структуры диаграммы парожидкостного равновесия.

На рис. 1 приведены развертки и полные структуры диаграммы парожидкостного равновесия пяти четырехкомпонентных составляющих исследуемой системы.

Анализ типов и индексов особых точек приведен в табл. 3.

Согласно полученным данным, можно отметить следующее:

- В четырехкомпонентной системе АХ-М-В-ЭХГ имеется три бинарных азеотропа типа неустойчивый узел, седлоузел и седло. Последний порождает двумерное сепаратрическое многообразие в концентрационном тетраэдре, границами которого выступают одномерные сепаратрисы; данное многообразие разбивает симплекс на две области дистилляции.

- В остальных системах бинарные азеотропы представлены неустойчивым узлом и/или седлоузлом, причем в системах АХ-М-В-ТКФ, АХ-В-ЭХГ-ТКФ и М-В-ЭХГ-ТКФ имеется одномерная сепаратриса при отсутствии двумерного сепаратрического многообразия. Данный факт обуславливается тем, что в этих системах отсутствует особая точка типа седло. В системе АХ-В-ЭХГ-ТКФ одномерные сепаратрисы отсутствуют. Во всех системах имеется одна область дистилляции.

Если обратиться к двухмерной развертке пентатопа (рис. 2), то можно увидеть, что при склейке

границ в концентрационном пентатопе будет отсутствовать трехмерное сепаратрическое многообразие, что говорит о наличии только одной области дистиллята АХ-М, а устойчивым – ТКФ.

Таким образом, на первом этапе разделения можно отделить фракцию тяжелокипящих компонентов от смеси АХ-М-В-ЭХГ в обычной ректификационной колонне (К1, рис. 3).

Данная колонна (К1) должна работать при пониженном давлении из-за термолабильности веществ в ней. Оставшаяся смесь (АХ (0.0761 мол. д.) – М (0.6723 мол. д.) – В (0.2111 мол. д.) – ЭХГ (0.0405 мол. д.)) содержит азеотропы и сепаратрическое многообразие, а, следовательно, разделить ее методом обычной ректификации невозможно. В то же время в ней присутствуют компоненты с ограниченной взаимной растворимостью [7, 10], а именно: В-ЭХГ, АХ-В и АХ-М. На рис. 4 показаны особенности взаимного расположения сепаратрических и бинарных многообразий.

Как уже ранее упоминалось, аллилхлорид и метанол необходимо направить в блок химического превращения. Поэтому целесообразно выделить азеотроп АХ-М (неустойчивый узел) в дистилляте колонны К2 (рис. 3) и направить его рециклом на химическую стадию. В кубе колонны К2 образуется трехкомпонентная смесь М-В-ЭХГ. После отделения остатка метанола (колонна К3, рис. 3) бинарную азеотропную смесь В-ЭХГ можно разделить в комплексе гетероазеотропной ректификации (К4-Ф-К5).

На основе проведенного анализа видно, что выделение на первом этапе аллилхлорида из исходной смеси, как показано в [7], невозможно, поскольку

Таблица 2. Азеотропия в системе аллилхлорид – метанол – вода – эпихлоргидрин

Бинарная система 1 – 2	$T_{кип}^{Az}, ^\circ C$	x_1^{Az} , мол. д.	Относительная ошибка	
			по $T_{кип}^{Az}$	по x_1^{Az}
М – АХ	40.12	0.244	0.68	5.058
В – АХ	43.4	0.086	0.93	1.149
В – ЭХГ	89.68	0.664	1.91	5.230

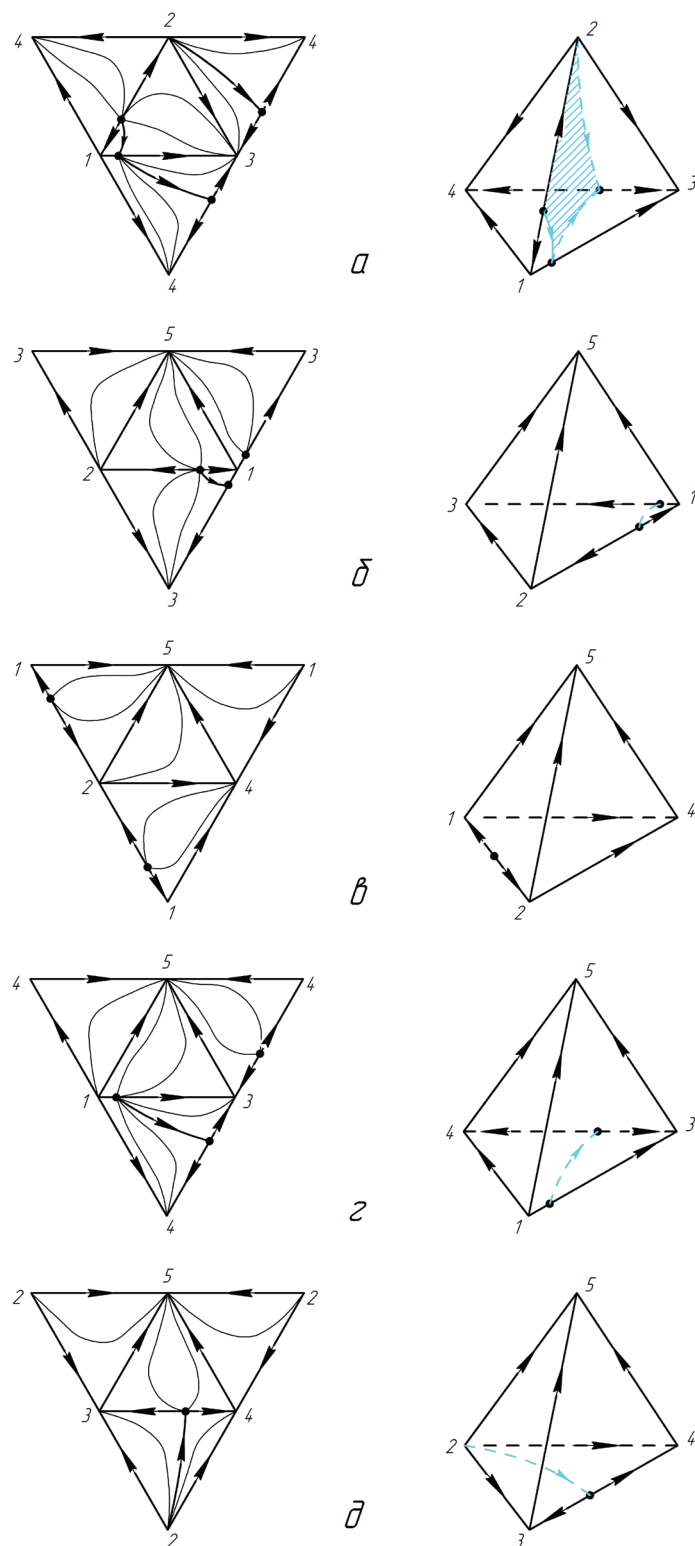


Рис. 1. Развертки и полные структуры диаграммы парожидкостного равновесия четырехкомпонентных составляющих системы АХ (1) – М (2) – В (3) – ЭХГ (4) – ТКФ (5):
 а) 1 – 2 – 3 – 4, б) 1 – 2 – 3 – 5, в) 1 – 2 – 4 – 5, г) 1 – 3 – 4 – 5, д) 2 – 3 – 4 – 5.

относительно концентрационного пространства данная особая точка является седлоузлом.

Предложенная принципиальная схема обладает рядом преимуществ по сравнению со схемой, приве-

денной в [7]: она содержит меньшее число аппаратов (5 колонн и флорентийский сосуд); позволяет выделить тяжелокипящую фракцию на первой стадии разделения.

Таблица 3. Типы и индексы особых точек четырехкомпонентных составляющих исследуемой системы АХ – М – В – ЭХГ – ТКФ

Относительно развертки концентрационных тетраэдров										
Система	АХ-М-В-ЭХГ		АХ-М-В-ТКФ		АХ-М-ЭХГ-ТКФ		АХ-В-ЭХГ-ТКФ		М-В-ЭХГ-ТКФ	
Особая точка	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>
АХ	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	--	--
М	CN	0	CN	0	CN	0	--	--	<i>N_{неуст}</i>	+1
В	<i>N_{уст}</i>	+1	CN	0	--	--	CN	0	CN	0
ЭХГ	<i>N_{уст}</i>	+1	--	--	CN	0	CN	0	CN	0
ТКФ	--	--	<i>N_{уст}</i>	+1	<i>N_{уст}</i>	+1	<i>N_{уст}</i>	+1	<i>N_{уст}</i>	+1
АХ-М	<i>N_{неуст}</i>	+1	<i>N_{неуст}</i>	+1	<i>N_{неуст}</i>	+1	--	--	--	--
АХ-В	CN	0	CN	0	--	--	<i>N_{неуст}</i>	+1	--	--
В-ЭХГ	C	-1	--	--	--	--	CN	0	--	--
Σ	--	2	--	2	--	2	--	2	--	2

Относительно полной структуры концентрационного тетраэдра										
Система	АХ-М-В-ЭХГ		АХ-М-В-ТКФ		АХ-М-ЭХГ-ТКФ		АХ-В-ЭХГ-ТКФ		М-В-ЭХГ-ТКФ	
Особая точка	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>	Тип	<i>i</i>
АХ	CN	0	CN	0	CN	0	CN	0	--	--
М	CN	0	CN	0	CN	0	--	--	N-	-1
В	N+	+1	CN	0	--	--	CN	0	CN	0
ЭХГ	N+	+1	--	--	CN	0	CN	0	CN	0
ТКФ	--	--	N+	+1	N+	+1	N+	+1	N+	+1
АХ-М	N-	-1	N-	-1	N-	-1	--	--	--	--
АХ-В	CN	0	CN	0	--	--	N-	-1	--	--
В-ЭХГ	C	-1	--	--	--	--	CN	0	--	--
Σ	--	0	--	0	--	0	--	0	--	0

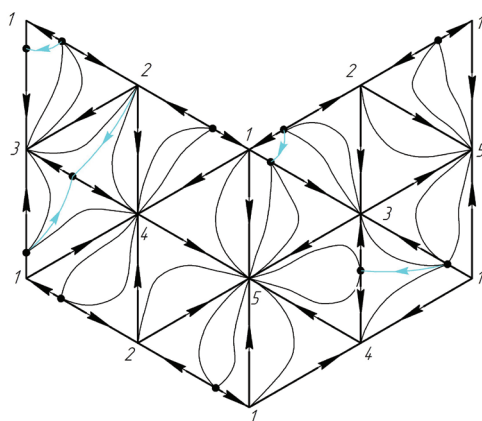


Рис. 2. Двухмерная развертка пентагона системы АХ (1) – М (2) – В (3) – ЭХГ (4) – ТКФ (5).

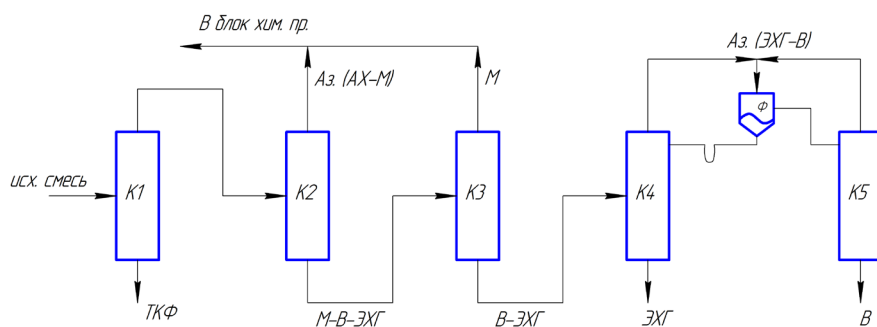


Рис. 3. Принципиальная схема разделения продуктов смеси, образующейся в производстве эпихлоргидрина.

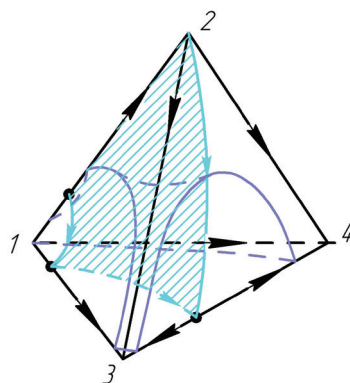


Рис. 4. Взаимное расположение сепаратрической поверхности и областей расслаивания в системе AX (1) – M (2) – B (3) – ЭХГ (4).

Заключение

Таким образом, в настоящей работе был проведен термодинамико-топологический анализ фазовой диаграммы многокомпонентной системы, образующейся в производстве эпихлоргидрина, получаемого одним из перспективных промышленных методов, а именно эпокси́дированием аллилхлорида пероксидом водорода в среде органического растворите-

ля – метанола и в присутствии гетерогенного катализатора – титансодержащего цеолита. Предложена принципиальная технологическая схема разделения исследуемой смеси, содержащая пять ректификационных колонн и флорентийский сосуд.

Авторы выражают благодарность доктору технических наук Марку Рафаиловичу Флиду за консультации по отдельным вопросам статьи.

Список литературы:

1. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Чанышев Р.Р. Эпихлоргидрин. Методы получения, физические и химические свойства, технология производства. М.: Химия, 2003. 244 с.
2. Epicerol Process. Growing Green. Solvay Chemicals, INC., February 2008.
3. Эпихлоргидрин: обзор мирового производства и рынка. // Евразийский химический рынок. 2010. № 3. С. 2–7.
4. Gao H., Lu G., Suo J., Li S. Epoxidation of allyl chloride with hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite 1 // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 138(1). P. 27–38.
5. Kumar R.P., Kumar R. // Catalysis Comm. 2007. V. 8. P. 379–382.
6. Сулимов А.В., Данов С.М., Овчарова А.В., Обрывалина А.Н., Теляшев Р.Г., Овчаров А.А., Балашов А.Л. // Нефтегазохимия. 2013. № 1. С. 32–37.
7. Овчарова А.В. Разработка технологии получения эпихлоргидрина: дис. . . . канд. хим. наук. М.: РХТУ, 2012.
8. Сулимов А.В. Разработка научных основ и технологий получения гетероциклических кислородсодержащих соединений: дис. . . . д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2013. 330 с.
9. Сулимов А.В., Данов С.М., Овчарова А.В., Овчаров А.А., Флид В.Р., Леонтьева С.В., Флид М.Р., Трушечкина М.А. // Изв. АН. Серия химическая. 2016. № 2. С. 469–472.

References:

1. Rakhmankulov D.L., Kimsanov B.K., Loktionov N.A., Dmitriev Yu.K., Chanishev R.R. Epichlorohydrin. Methods of preparation, physical and chemical properties, technology of production. Moscow: Khimiya Publ., 2003. 244 p (in Russ).
2. Epicerol Process. Growing Green. Solvay Chemicals, INC., February 2008.
3. Epichlorohydrin: review of world production and market. Evrazi'skiy chimicheskiy rinok. 2010. № 3. P. 2–7 (in Russ).
4. Gao H., Lu G., Suo J., Li S. Applied Catalysis A: General. 1996. V. 138(1). P. 27–38.
5. Kumar R.P., Kumar R. Eco-friendly synthesis of epichlorohydrin catalyzed by titanium silicate (TS-1) molecular sieve and hydrogen peroxide. Catalysis Commun. 2007. V. 8. P. 379–382.
6. Sulimov A.V., Danov S.M., Ovcharova A.V., Obrivalina A.V., Telyashev R.G., Ovcharov A.A., Balashov A.L. Neftegazochimiya (Oil-Gas Chemistry). 2013. № 1. P. 32–37 (in Russ.).
7. Ovcharova A.V. Development of technology for the production of epichlorohydrin: PhD dissertation. Moscow, 2012. (in Russ.).
8. Sulimov A.V. Development of scientific bases and technologies for the production of heterocyclic oxygen-containing compounds: Dr.Sc. dissertation. Moscow, 2013. 330 p. (in Russ.).
9. Sulimov A.V., Danov S.M., Ovcharova A.V., Ovcharov A.A., Flid V.R., Leont'eva S.V., Flid M.R., Trushechkina M.A. Izvestiya Akademii nauk. Seriya

10. Охлопкова Е.А., Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Исследование структуры диаграммы фазового равновесия четырехкомпонентной смеси продуктов производства эпихлоргидрина // Проблемы и достижения в науке и технике / Сб. научных трудов по итогам междунар. науч.-практ. конф. № 3. Омск: ИЦРОН, 2016. С. 152–158.

11. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

12. Медведев Д.В., Фролкова А.В., Серафимов Л.А. Определение структуры диаграммы дистилляционных линий четырехкомпонентной системы на основе ее развертки: учебное пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2011. 46 с.

13. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм как основа синтеза схем разделения: учебное пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2004. 90 с.

chimicheskaya (Proceedings of the Academy of Sciences. The Chemical series). 2016. № 2. P. 469–472 (in Russ).

10. Okhlopkova E.A., Serafimov L.A., Frolkova A.V. The study of the structure of phase equilibrium diagrams of four-component mixture of epichlorohydrin production products / Problemy idostizheniya v nauke i tekhnike (Problems and Advances in Science and Technology) / Collection of scientific papers according to the results of the international scientific-practical conference № 3. ICRON, Omsk, 2016. P. 152–158 (in Russ).

11. Garov V.T., Serafimov L.A. Physical and chemical basis of distillation and rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 240 p. (in Russ).

12. Medvedev D.V., Frolkova A.V., Serafimov L.A. Determination of the structure of the diagram of distillation lines of quaternary system based on its sweep. Moscow: MITHT, 2011. 46 p (in Russ).

13. Serafimov L.A., Frolkova A.K. Thermodynamic topological analysis of the phase diagram as base of synthesis of separation schemes. Moscow: MITHT, 2004. 90 p (in Russ).