

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**СИНТЕЗ ЭТИЛЕН КАРБОНАТА РЕАКЦИЕЙ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И ОКСИДА ЭТИЛЕНА В
ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СОСТАВА
ФЕНОЛЯТА ЦИНКА**

Специальность: 3349.01 – Химия и технология процессов
переработки газа

Отрасль науки: Техника

Соискатель: **Насирли Эмин Физули оглы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии

Баку – 2024

Диссертационная работа выполнена в лаборатории “Полифункциональные мономеры и олигомеры” при отделе “Мономеров, олигомеров и катализа” Института Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Научные
руководители:

Член-корр. НАНА, доктор химических наук,
профессор **Джанибеков Назил Фаиль оглы**

доктор химических наук, профессор
Ибрагимова Минавер Джафар кызы

Официальные
оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Мираламов Гусейнбала Фаиль оглы

доктор технических наук, профессор
Юсубов Фахраддин Вели оглы

доктор технических наук, доцент
Гусейнова Галина Анатольевна

Разовый Диссертационный совет BED 1.17 Высшей
Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской
Республики, действующий при Институте Нефтехимических
Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Министерства
Науки и Образования Азербайджанской Республики

Председатель диссертационного совета:

академик, доктор химических наук, профессор
Фарзалиев Вагиф Меджид оглы

Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор философии по технике
Касимова Заира Алимаратовна

Председатель научного семинара:

доктор технических наук, доцент
Мамедова Тарана Аслан кызы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень проработанности темы.

Диоксид углерода (углекислый газ – CO_2) является побочным продуктом сжигания источников энергии – природных ископаемых (нефть, газ, уголь и т.д.), а также выбросов различных химических производств. Диоксид углерода, парниковый газ, негативно влияющий на климат нашей планеты, что делает проблему его утилизации всё более острой. Одним из вариантов утилизации CO_2 является возможность его использования в качестве источника углерода для синтеза химических веществ¹. Проведенные исследования лежат в основе технологий «зеленой химии» и включают, в основном, синтез различных производных карбоновых кислот, лактонов, поликарбонатов, циклических органических карбонатов т.д.

Органические карбонаты имеют довольно большой рынок (около 1.8 млн т/год) и находят широкое применение в качестве растворителей, селективных реагентов, промежуточных веществ (при синтезе лекарственных и сельскохозяйственных препаратов), добавок к топливу, мономеров для синтеза полимеров. Существующие технологии синтеза органических карбонатов предполагают использование фосгена, достаточно токсичного и дорогостоящего вещества, что приводит к возникновению серьезных экологических проблем. Поэтому разработка новых, экологичных процессов, особенно с использованием различных эпоксидов и CO_2 , чрезвычайно актуальный вопрос.

В современных процессах в качестве катализаторов синтеза циклических карбонатов на основе эпоксидов и CO_2 используются металлоорганические соединения и комплексы, классические кислоты Льюиса или Бренстеда, цинк содержащие, а также фталоцианины, содержащие металл. Очень редко можно встретить использование в качестве катализаторов оксидов металлов. Но, используемые катализаторы, наряду со слабой

¹ Alper, E., CO_2 utilization: Development in conversion processes / Alper, E., Orhan, O.Y. // Petroleum, - 2017, 3 (1), - p. 109-126.

активностью и низкой эффективностью, выявляют такие недостатки, как необходимость использования дополнительного растворителя из-за плохой растворимости катализаторов в реакционной среде, высокая чувствительность катализатора к загрязнителям и необходимость применения высоких температур.

Поэтому разработка новых, более эффективных катализаторов, позволяющих проводить процесс синтеза циклических карбонатов с участием водосодержащего эпоксида и при благоприятных температурных условиях, является чрезвычайно актуальной и имеет важное научно-практическое значение.

Цель и задачи исследования. Основной целью настоящей работы является разработка принципиально новых, дешёвых и “зелёных” каталитических систем для синтеза циклических карбонатов. С этой целью исследован процесс получения этиленкарбоната реакцией циклоприсоединения диоксида углерода и оксида этилена в присутствии цинк фенолятных или цинк фенолят/ионно-жидкостных катализаторов.

Основные положения, выдвинутые в диссертации: Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Синтез и исследование основных физико-химических свойств цинк фенолятных катализаторов на основе метилен-бис, тио-бис и дитио-бис фенолов и хлорида цинка;
- Синтез и исследование основных физико-химических свойств бром содержащих, ацетатных и цинк хлоридных ионных жидкостей с использованием N-метил-2-пирролидона, имидазолов, алкил- и диалкил аминов и т.д. в качестве катионов и уксусной кислоты, бромистоводородной кислоты и хлорида цинка – в качестве анионов;
- исследование активности и селективности различных цинк фенолятных и ионно-жидкостных катализаторов в реакции циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода;
- изучение влияния различных факторов (концентраций катализатора и оксида этилена, скорости смешивания

реакционной смеси (скорости вращения мешалки), давлении CO_2 , температуры и продолжительности реакции) на выход и селективность этиленкарбоната, а также на производительность катализатора;

– испытание процесса синтеза этилен карбоната реакцией циклоприсоединения “чистого” (сухого) и влажного оксида этилена и диоксида углерода на лабораторной установке высокого давления с использованием оптимальных катализаторов и условий реакции.

Объекты исследования. В качестве исходных соединений использованы как “чистые” (сухие), так и водосодержащие оксид этилена и диоксид углерода. В качестве катализаторов использованы синтезированные феноляты цинка на основе метилен-бис, тио-бис и дитио-бис фенолов, а также ионные жидкости на основе аминов (N-метил-2-пирролидон, алкил или диалкиламины и т.д) в качестве катионов и уксусной кислоты, бромистоводородной кислоты и хлорида цинка и т.д. – в качестве анионов. Растворителем служили метилен хлористый, толуол, хлорбензол, ионные жидкости и т.д.

Методы исследования. При выполнении работы использовался комплексный подход к решению поставленных задач, который заключался в органичном сочетании методов работы с газообразными веществами под давлением и синтетической химии, с современными методами физико-химического анализа.

Для определения состава и физико-химических характеристик синтезированных катализаторов и этиленкарбоната использовались методы ЯМР, ИК-спектроскопии и хроматографии.

Научная новизна. Впервые: разработаны и предложены новые различные цинк фенолятные и/или цинк фенолят/ионно-жидкостные катализаторы для процесса получения этиленкарбоната по реакции циклоприсоединения оксида этилена и углекислого газа. Показано, что разработанные новые катализаторы, в отличие от существующих, наряду с высокими активностью, селективностью и производительностью, обладают

также способностью провести реакцию циклоприсоединения с применением не только “чистого”, но также и “водосодержащего” оксида этилена (Патенты Азербайджанской Республики № İ 2020 0031, 11.05.2017 и № İ 2023 0036, 11.03.2022).

Практическая значимость работы. Разработанные новые цинк фенолятные катализаторы наряду с реакцией синтеза этиленкарбоната могут быть применены также при синтезе ряда циклических карбонатов (пропиленкарбонат, бутиленкарбонат, стиролкарбонат и т.д.) реакцией циклоприсоединения соответствующих эпоксидов с углекислым газом. Полученные циклические карбонаты находят применение в качестве растворителей, промежуточных и активных компонентов в различных химических реакциях, в косметике, сельском хозяйстве и т.д. Процесс получения этиленкарбоната, разработанный с учетом данных, полученных в настоящей диссертационной работе, может быть рекомендован для применения в фирме “Петким” (SOCAR-Турция, г. Измир, Турция) с учетом наличия производства оксида этилена (“водного”) и его побочного продукта (отхода) – углекислого газа.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертации получены лично автором, или при его непосредственном участии, включая планирование, организацию, проведение теоретических и экспериментальных исследований, интерпретацию полученных данных и их обобщение. Все данные систематизированы и проанализированы, оформлены и подготовлены в виде публикаций и научных докладов с активным участием автора.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на республиканских и международных научных конференциях: 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Baku, 10-13 September, – 2017; S.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans, 3 oktyabr, AMEA NKPI, Bakı, – 2017; //“Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktik baxışlar” Elmi Konfransı, AMEA PMİ, Sumqayıt, 15-16 Noyabr, – 2017; 7th Rostocker International Conference:

“Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, University of Rostock, Germany, 26-27 July, – 2018; Akademik V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi-Praktiki Konfrans, AMEA NKPI, Bakı, Azərbaycan, Sentyabr, – 2018; International Scientific Conference “Innovative Development Perspectives of Chemical Technology and Engineering”, Sumgait, İPM of ANAS, 28-29 November, – 2019; “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri”, H.Əliyevin 96-cı ildönümünə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans, Gəncə Dövlət Universiteti, 02-03 May, – 2019; The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry” Dedicated to the 90th Anniversary of the Academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, October 2–4, – 2019; “Kimya və biologiyanın aktual problemləri” H.Əliyevin 97-ci il dönümünə həsr olunur Beynəlxalq Elmi Konfrans (onlayn), Gəncə Dövlət Universiteti, 12 noyabr, – 2020; Tələbə və gənc tədqiqatçıların II beynəlxalq elmi konfransı, Bakı Ali Neft Məktəbi, 13-28 aprel, – 2021; N.İ.Seyidovun 90 illiyinə həsr olunmuş Konfrans, 19-20 May 2022, AMEA NKPI, Bakı; N.F.Canibəyovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, ARETN NKPI, Bakı, 3-4 noyabr, – 2022; A.H.Əzizovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Konfransın materialları, ARETN NKPI, Bakı, 19 noyabr, – 2023.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 23 научных публикаций, включая 6 статей (из них 3 в моноавторстве) в журналах перечня ВАК, 15 тезисов докладов на международных и республиканских конференциях, 2 патента Азербайджанской Республики.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов, изложенных в диссертации, обеспечивается использованием известных методов синтеза циклических карбонатов проведением реакции циклоприсоединения CO₂ с оксидом этилена в металлическом реакторе под давлением с использованием предложенных катализаторов и обусловлена применением комплекса современных аналитических и физико-химических методов исследований: ИК-, ЯМР-спектроскопии, хроматографии и др.

Название организации, в которой выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа выполнена в Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики в соответствии с программой научно-исследовательских работ (Госрегистрации № 0106 AZ 00018 и № 0113 AZ 2034).

Объём и структура работы. Диссертационная работа (172675 знаков) состоит из введения, краткого обзора литературы с постановкой задачи, 5 глав, списка цитируемой литературы из 205 ссылок. Диссертация изложена на 188 стр., включая 52 рис., 47 схем, 22 таблиц и 2 приложений).

Во введении (10640 знаков) обоснована актуальность представленной диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая ценность и области применения полученных результатов.

Первая глава (36540 знаков) посвящена литературному обзору, где изложено современное состояние синтеза циклических карбонатов по реакции циклоприсоединения оксида этилена и углекислого газа с применением цинк и цинк/ионно-жидкостных катализаторов. Дополнительно в Приложении 1 (24220 знаков) приведены литературные материалы по синтезу этиленкарбоната с применением ионно-жидкостных катализаторов.

Во второй главе (28560 знаков) изложены выбор, очистка и подготовка исходных материалов, методики эксперимента и анализа компонентов катализатора и полученных продуктов современными физико-химическими методами и методика проведения реакции циклоприсоединения под давлением.

В третьей главе (48760 знаков) приведены результаты по изучению влияния различных факторов (концентраций катализатора и оксида этилена, скорости вращения мешалки реактора, давлении углекислого газа, температуры, времени реакции и т.д.) на активность и производительность цинк фенолят, ионная жидкость и цинк фенолят/ионно-жидкостного катализатора в реакции циклоприсоединения чистого (“сухого”)

оксида этилена с углекислым газом.

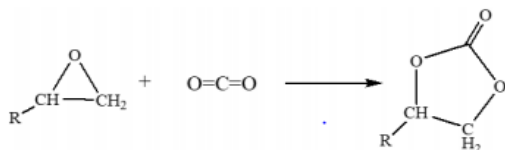
В четвертой главе (16470 знаков) рассматривается возможность синтеза этиленкарбоната на лабораторной установке высокого давления с применением цинк фенолятных и цинк фенолят/ионно-жидкостных катализаторов по реакции циклоприсоединения как “чистого”, так и “водосодержащего” оксида этилена с углекислым газом.

В пятой главе (27690 знаков) рассматривается технологическая схема процесса производства этиленкарбоната реакцией циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода в присутствии разработанного цинк фенолят содержащего ионно-жидкостного катализатора и осуществлено технико-экономическое обоснование предложенного процесса.

В выводах (4015 знаков) сосредоточено резюме основных полученных в работе результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез ценных продуктов на основе диоксида углерода (CO_2) является перспективным и многообещающим способом снижения в атмосфере концентрации вредного “парникового газа” [14]. В частности, синтез циклических карбонатов реакцией циклоприсоединения CO_2 с эпоксидными соединениями является одним из наиболее перспективных направлений в утилизации CO_2 .



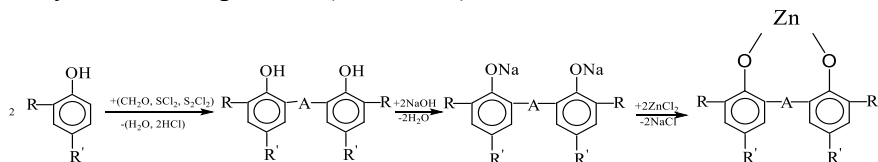
Почти все каталитические системы, используемые в настоящее время в синтезе циклических карбонатов (соли или комплексы металлов и органокализаторы – фосфониевые и аммониевые соли, спирты и фенолы) имеют такие недостатки, как низкая устойчивость и активность, необходимость использования сокатализатора, высокая стоимость и т.д. Самыми

простыми и легкодоступными катализаторами синтеза различных циклических карбонатов являются соединения цинка, среди которых необходимо отметить системы галогенид цинка/четвертичная аммониевая соль, бромид или хлорид цинка с тетрабутиламмоний йодидом ($\text{ZnBr}_2/\text{TBAI}$), гомогенные и гетерогенные каталитические системы цинк(II)-пиридин, которые способствуют проведению реакции при 25-140°C и давлении CO_2 0.1-1.0 МПа, с выходом 50-65%, но с удовлетворительными значениями TOF (“Turn Over Frequency” – “Частота Оборота”) – 680-1000 ч⁻¹. Несмотря на высокую стабильность и удовлетворительную активность большинства комплексов цинка, трудность синтеза этих соединений и многокомпонентность делает их дорогостоящими, что ограничивает широкое промышленное применение.

В последние десятилетия проведены многочисленные исследования по связыванию CO_2 с эпоксидами для синтеза циклических карбонатов с участием ионных жидкостей (ИЖ) в качестве катализатора, что значительно улучшило понимание того, как эффективно активировать CO_2 и C–O связь в эпоксидах.

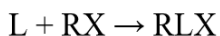
Известно, что соли тетрабутиламмония и некоторые ИЖ на основе имидазола являются экологически безопасными, не содержащими металла, альтернативными катализаторами процесса утилизации CO_2 с образованием циклических карбонатов. Однако эти катализаторы часто эффективно работают только при высоких температурах (>120°C) и давлениях (>10 МПа CO_2), что делает процессы трудно осуществимыми с точки зрения положительного баланса CO_2 . Для повышения реакционной способности этих катализаторов чаще всего добавляют сокатализаторы кислых металлов Льюиса, такие как соединения цинка, оказывающие благоприятное влияние на скорость реакции. Следовательно, синтез и применение легкодоступных соединений цинка и ИЖ, обладающих высокой активностью, селективностью и производительностью в реакции получения циклических карбонатов из CO_2 и эпоксидов (в частности, этилен карбоната – ЭК), является актуальной задачей, имеющей важное научное и практическое значение.

Исходные бис-алкилфенольные компоненты катализатора ZnY (где, Y - метилен-бис, тио-бис и дитио-бис алкилфенолы) синтезировались реакцией конденсации Манниха соответствующего алкилфенола с CH_2O , или SCl_2 или же S_2Cl_2 , в присутствии катализатора КУ-2. Применяемый в качестве катализатора ZnY синтезирован реакцией замещения исходных бис-алкилфенолов с $NaOH$ (или KOH) и обменной реакцией полученной натриевой (калиевой) соли с $ZnCl_2$, по схеме:

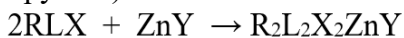


где, $A = -CH_2-$, $-S-$ или $-S-S-$ группы; $R = H$, C_1-C_8 алкильные группы или $(C_2H_5)_2N-CH_2-$ (диэтиламинометильная) группа; $R' = H$, C_1-C_8 алкильные группы.

Использованные в работе ИЖ общей формулы RLX (где, $R = H$ или C_1-C_8 алкильные группы; $L = N$ -метилпирролидоновая [NMP], метилимидазолиевая [MIm], пиридиновая [Py] или алкиламинная [AlkAm]⁺ катионные группы; $X = Br^-$, $ZnCl_2$, CH_3COO^- , CH_3COO^- анионные группы) синтезированы по общей схеме:



Синтез ионных жидкостей формулы $R_2L_2X_2ZnY$ (где, $R = H$ или C_1-C_8 алкильные группы; $L = [NMP]^+$, $[Im]^+$, $[Py]^+$ или $[AlkAm]^+$ катионные группы; $X = Br^-$ или $ZnCl_2$; $Y =$ метилен-бис, тио-бис или дитио-бис алкилфенолятные группы) проводится в атмосфере азота реакцией соответствующих ионных жидкостей общей формулы RLX ($[RNMP]X$, $[RMIm]X$, $[RPy]X$ или $[RAlkAm]X$, где, $R = H$ или C_1-C_8 алкильные группы; $X = Br$, $ZnCl_2$) с соответствующими цинк фенолятами общей формулы ZnY (где, $Y =$ метилен-бис, тио-бис или дитио-бис алкилфенолятные группы) согласно схеме:



Все опыты по синтезу этилен карбоната реакцией оксида этилена с диоксидом углерода под давлением проводили в

автоклаве из нержавеющей стали. Для этого, с целью удаления воздуха автоклав трижды заполняли диоксидом углерода до 1.0 МПа и давление сбрасывали. Затем в автоклав загружали необходимое количество катализатора в растворителе и оксид этилена в потоке CO_2 и набирали необходимое давление с помощью CO_2 . Автоклав нагревали до заданной температуры на время проведения реакции и сбрасывали давление. После завершения реакции для отделения катализатора реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и пропускали через силикагель (элюент – CH_2Cl_2).

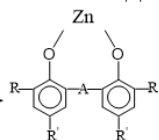
Структуры всех исходных соединений, бис-алкилфенолов, синтезированных катализаторов и целевого продукта были подтверждены методами ^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР и ИК-спектроскопии. ЯМР-спектры зарегистрированы на спектрофотометре Bruker-Fourier на частотах 300 МГц (для ^1H -ЯМР) и на частоте 101 МГц (для ^{13}C -ЯМР). В качестве растворителей использовались DMSO-d_6 , CDCl_3 , CD_3OD , D_2O или CD_2Cl_2 . ИК-спектры были зарегистрированы на спектрофотометре "Lumos FT-IR Microscope" фирмы "Bruker" (Германия) при 400-4000 cm^{-1} .

В работе применены четыре различных подхода: сначала было исследовано активность и селективность синтезированных различных метилен-бис, тио-бис и дитио-бис алкилфенолятов цинка (**ZnY**) в реакции синтеза циклического этиленкарбоната с целью выбора оптимального цинк фенолятного катализатора и оптимальных условий; затем в аналогичных условиях реакции испытаны активность и селективность синтезированных ИЖ **RLX** различного состава (N-метилпирролидониум цинк хлорид, N-метилпирролидониум галогениды, N-метилпирролидониум формиат, N-метилпирролидониум ацетат, тетрабутиламмониум бромид, имидазолиум галогениды, диэтиламиноацетат и т.д.) и осуществлены выбор оптимальной ИЖ и условий реакции; далее в реакции синтеза этиленкарбоната испытаны активность и селективность бинарных катализаторов Zn-фенолят+ИЖ (**ZnY+RLX**), с использованием выбранных оптимальных цинк фенолятных и ИЖ катализаторов, или же с применением

синтезированных на их основе ИЖ катализаторов с содержанием фенолятов цинка $R_2L_2X_2ZnY$.

Исследование активности различных цинк фенолятных катализаторов ZnY в реакции циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода

В качестве цинк фенолятных катализаторов в процессе синтеза этиленкарбоната исследованы различные метилен-бис, тио-бис и дитио-бис алкил феноляты цинка общей формулы:



где, A= CH_2 , S, S-S группы; R= H, C_1-C_8 алкильные группы или $(C_2H_5)_2N-CH_2$ (диэтиламинометильная) группа; $R^1=$ H, C_1-C_8 алкильные группы.

Результаты опытов по синтезу этиленкарбоната на основе CO_2 и ОЭ сведены в таблицу 1. Как видно, все использованные алкил феноляты цинка (ZnY) проявляют высокую активность и селективность, в их присутствии конверсия ОЭ достигает 82.0-99.0%, а селективность по ЭК–91.0-100.0%. При этом производительность катализатора и TOF процесса оказываются в интервалах 210.0-437.0 г ЭК/г Кат и 976.6-1500.0 моль ЭК/моль Кат·ч, соответственно.

Оптимальным катализатором выбрали **тио-бис-4-бутил-6-диэтиламинометил фенолят цинка (ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn)** в присутствии которого конверсия ОЭ составляет – 99.0%, селективность по ЭК – 100.0%, производительность катализатора – 372.1 г ЭК/г Кат и TOF процесса – 1500.0 моль ЭК/моль Кат·ч. **Исследование активности различных ионно-жидкостных катализаторов RLX в реакции циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода**

В качестве ИЖ использованы N-метил-2-пирролидониум цинк хлорид ($[NMP][ZnCl_2]$), N-метил-2-пирролидониум ацетат ($[HNMP]Ac$), N-метил-2-пирролидониум формиат ($[HNMP]For$), N-метил-2-пирролидониум бромид ($[HNMP]Br$), 1-метил-имидазолиум бромид ($[HMI]Br$), 1-этил-3-метилимидазолиум бромид ($[HEMI]Br$), 1-бутил-3-метил-имидазолиум бромид ($[BEMI]Br$), 1-бутил-3-метил-имидазолиум ацетат ($[BEMI]Ac$),

диэтиламмониум формиат ([HDEA]For), триэтиламмониум бромид ([HTEA]Br) и пиридиниум бромид ([HPy]Br). Полученные результаты сведены в табл. 2. Как видно,

Таблица 1.

Активность и селективность алкил фенолятов цинка в синтезе этиленкарбоната. Условия реакции: [ОЭ] = 3.0 моль/л; [Кат] = $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $P_{CO_2} = 5.0$ МПа; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ мин, скорость вращения мешалки 350 об./min, растворитель – хлористый метилен.

№ оп.	Катализатор	Конверсия ОЭ, %	Селективность по ЭК, %	Производительность катализатора, г ЭК/г Кат	ТОФ, моль ЭК/моль Кат·ч
1.	МБ-4-БФ-Zn	85.0	99.0	300.0	1275.0
2.	МБ-6-ОФ-Zn	92.0	99.0	250.0	1380.0
3.	МБ-4-Б-6-ОФ-Zn	95.0	99.5	210.0	1426.0
4.	МБ-4-Б-6-ДЭАМФ- Zn	96.0	99.0	350.0	1424.5
5.	ТБ-6-БФ-Zn	88.0	92.0	543.6	1215.0
6.	ТБ-4-ОФ-Zn	92.0	91.0	437.2	1255.2
7.	ТБ-4,6-ДБФ-Zn	90.0	93.0	437.3	1255.1
8.	ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn	99.0	100.0	372.1	1500.0
9.	ДТБ-6-БФ-Zn	82.0	94.0	403.6	976.6
10.	ДТБ-4-О-6-БФ-Zn	91.0	95.0	295.9	1098.0
11.	ДТБ-4,6-ДОФ-Zn	94.0	98.0	268.9	1164.0
12.	ДТБ-4-О-6-ДЭАМФ-Zn	96.0	98.0	296.0	1186.6

ИЖ [HNMP]Ac, [HNMP]For, [HEMIm]Br, [HDEA]For, [HBMIm]Ac, [HTEA]Br и [HPy]Br проявляют относительно низкую каталитическую активность и селективность в синтезе этиленкарбоната. В их присутствии конверсия ОЭ составляет – 31.6-77.7%, селективность по ЭК – 80.0-95.0%, производительность катализатора – 478.7-1128.0 г ЭК/г Кат и ТОФ процесса – 891.0-2190.0 моль ЭК/моль Кат·час.

Высокую активность и селективность проявляют **ИЖ** [NMP][ZnCl₂], [HNMP]Br, [HMIm]Br, [BMIm]Br. В их присутствии конверсия ОЭ и селективность по ЭК находятся в интервалах 94.5-99.0% и 98.0-99.0%, соответственно.

Производительность катализатора и TOF также оказываются высокими: 1077.2-1500.8 г ЭК/г Кат и 2778.0-2940.0 моль ЭК/моль Кат·час, соответственно.

Таблица 2.

Активность и селективность ионных жидкостей в синтезе этиленкарбоната. Условия реакции: [ОЭ] = 3.0 моль/л; [Кат] = $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; P_{CO_2} = 5.0 МПа; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ мин, скорость вращения мешалки 350 об./мин, растворитель – хлористый метилен

№	Катализатор	Конверсия ЭО, %	Селективность, %	Выход ЭК, %	Производительность катализатора, г ЭК/г Кат.	TOF, моль ЭК/моль Кат.·ч
1.	[NMP][ZnCl ₂]	98.0	98.0	96.0	1077.2	2880.0
2.	[HNMP]Ac	65.0	86.0	56.0	1128.0	1680.0
3.	[HNMP]For	56.0	85.0	48.0	1083.4	1440.0
4.	[HNMP]Br	96.5	99.0	95.5	1402.0	2865.0
5.	[HMIM]Br	94.5	98.0	92.6	1500.8	2778.0
6.	[EMIM]Br	77.7	95.0	73.0	1009.2	2190.0
7.	[BMIM]Br	99.0	99.0	98.0	1181.1	2940.0
8.	[HDEA]For	52.0	80.0	42.0	930.8	1260.0
9.	[BMIM]Ac	59.0	81.0	47.8	636.8	1434.0
10.	[HTEA]Br	34.9	95.0	33.0	478.7	990.0
11.	[HPy]Br	31.6	94.0	29.7	490.0	891.0

Исследование синтеза этиленкарбоната в присутствии оптимальных катализаторов ZnY+RLX или R₂L₂X₂ZnY

С целью выяснения возможного синергизма в активности и селективности цинк фенолятных и ИЖ катализаторов в реакции циклоприсоединения ОЭ и CO₂ исследованы бинарные катализаторы **RLX+ZnY** (где R=H или C₁-C₈ алкильные группы; L= [NMP]⁺, [MIm]⁺, [Py]⁺ или алкиламинные катионы; X= Br⁻, CH₃COO⁻, CH₃COO⁻ анионы, Zn= металл, Y= метилен-бис, тио-бис и дитио-бис алкилфенолятные группы). Опыты проводились

при условиях: $[RLX]=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[ZnY]=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[O_2]=3.0$ моль/л; $P_{CO_2}=5.0$ МПа; $T=80^\circ C$; $\tau=60$ мин, скорость вращения мешалки – 350 об./мин, растворитель – хлористый метилен. Результаты исследований сведены в табл. 3.

Таблица 3.

Синтез этиленкарбоната в присутствии катализаторов:
RLX+ZnY или R₂L₂X₂ZnY

№ оп.	Катализатор	Концентрация катализатора $\cdot 10^4$, мол/к	Конверсия ОЭ, %	Селективность, %	Производительность катализатора, г ЭК/г Кат.	TOF, моль ЭК/моль Кат $\cdot$ ч
1.	[NMP][ZnCl ₂]+ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn	2.5+2.5	99.0	100.0	1324.4	5940.0
2.	[HNMP]Br+МБ-4-Б-6-ОФ-Zn	2.5+2.5	98.0	99.0	1314.7	5820.0
3.	[BMIM]Br+ТБ-4,6-ДБФ-Zn	2.5+2.5	98.0	100.0	1428.0	5880.0
4.	[HPy]Br+ДТБ-4,6-ДОФ-Zn	2.5+2.5	90.0	97.0	1000.0	5238.0
5.	[HTEA]Br+МБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn	2.5+2.5	95.0	98.0	1354.0	5586.0
6.	[NMP][ZnCl ₂][ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn]	2.5	99.0	100.0	1315.6	11880.0
7.	[(HNMP)Br] ₂ [ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn]	2.5	100.0	100.0	1427.0	12000.0
8.	[(BMIM)Br] ₂ [ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn]	2.5	99.0	100.0	1342.4	11880.0
9.	[(HPy)Br] ₂ [ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn]	2.5	98.0	99.0	1423.5	11640.0
10.	[(HTEA)Br] ₂ [ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn]	2.5	97.0	98.0	1353.6	11400.0

Как видно из табл., при низких концентрациях исходных компонентов (по $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л каждого компонента взамен $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л в предыдущих опытах таблиц 1 и 2) бинарные катализаторы проявляют достаточно высокие активность и

селективность, что, несомненно, доказывает наличие эффекта синергизма в их совместном действии в реакции синтеза этиленкарбоната. При этом достигается высокие конверсии ОЭ – 95.0-99.0%, селективности по ЭК – 97.0-100.0% и высокие производительность катализатора и TOF процесса в пределах 1000.0-1428.0 г ЭК/г Кат и 5238.0-5940.0 моль ЭК/моль Кат·час, соответственно.

Аналогичная зависимость наблюдается также при использовании ИЖ катализаторов $R_2L_2X_2ZnY$ (где, R=H или C_1-C_8 алкильные группы; L= NMP, IM, Py или алкиламиновая катионные группы; X= Br или $ZnCl_2$; Y=метилен-бис, тио-бис или дитио-бис алкилфенолятные группы), синтезированных на основе этих компонентов.

При условиях реакции: $[R_2L_2X_2ZnY]=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[OЭ]=3.0$ моль/л; $P_{CO_2}=5.0$ МПа; $T=80^\circ C$; $\tau=60$ мин, скорость вращения мешалки – 350 об./мин, растворитель – хлористый метилен, конверсия ОЭ составляет 97.0-100.0%, при селективности по ЭК 98.0-100.0%. При производительности катализатора 1315.6-1427.0 г ЭК/г Кат TOF процесса достигает значение 11400.0-12000.0 моль ЭК/моль Кат·час. Это указывает на то, что в присутствии ИЖ катализатора $R_2L_2X_2ZnY$ достигается высокие показатели конверсии ОЭ, селективности по ЭК, производительности катализатора и TOF процесса.

Синтез этиленкарбоната реакцией водосодержащих оксида этилена и диоксида углерода с использованием выбранных оптимальных катализаторов

Из-за высокой степени опасности и дороговизны процесса выделения и хранения чистого оксида этилена, он может быть выделен в виде водного раствора с концентрацией до 20-50% или этот раствор обычно используется в синтезе этиленгликолей. С учетом вышеизложенного в дальнейших экспериментах исследована возможность использования оксида этилена и диоксида углерода с различным содержанием воды от процесса производства моноэтиленгликоля в фирме Петким (SOCAR-Турция, г. Измир, Турция).

Основываясь на результаты проведенных исследований серия опытов по синтезу этиленкарбоната с использованием ОЭ и CO_2 с содержанием различного количества воды осуществлен с участием нижеуказанных катализаторов:

- цинк фенолятный катализатор–**ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn** (кат. I);
- ионно-жидкостной катализатор– **[NMP][ZnCl₂]** (кат. II);
- цинк фенолят+ионно-жидкостной бинарный катализатор – **ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn+[NMP][ZnCl₂]** (кат. III);
- цинк фенолят содержащий ионно-жидкостной катализатор– **[ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn][(NMP)₂(ZnCl₂)₂]**(кат. IV).

Сравнительные результаты исследований приведены в табл. 4.

Как видно, в присутствии катализатора **I (ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn)** при использовании ОЭ с содержанием 50% воды (соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{ОЭ}=2.44$, моль) конверсия ОЭ резко снижается и составляет 35.0% против 70.0%. Одновременно наблюдается как снижение селективности по ЭК (с 98.0% до 50.0%), так и производительность катализатора (с 648.0 г ЭК/г Кат. до 165.3 г ЭК/г Кат.) и TOF процесса (с 4116.0 моль ЭК/моль Кат.·час до 1050.0 моль ЭК/моль Кат.·час).

Полученные результаты говорят о частичном разрушении структуры цинк фенолятного катализатора при участии воды в системе, которое приводит к наблюдаемому снижению конверсии ОЭ и селективности по ЭК. При этом протекают **побочные реакции с образованием формальдегида, этиленгликолей (моно-, ди-, три-), 2-метил-1,3-диоксолана, 2-метоксиэтанола и т.д.**

Установлено, что при использовании ИЖ катализатора **II ([NMP][ZnCl₂])** конверсия ОЭ несколько увеличивается (85.0%), но при этом показатели селективности по ЭК (56.0%), производительности катализатора (1017.4 г ЭК/г Кат.) и TOF процесса (2720.0 моль ЭК/моль Кат.·час) оказываются неудовлетворительными.

При применении комбинации цинк-фенолятного и ИЖ катализатора (катализатор **III**), при концентрациях каждого компонента катализатора $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, достигаются конверсия ОЭ 89.0% и селективность по ЭК 53.0%, что значительно ниже

аналогичных показателей при использовании чистого ОЭ (99.0% и 100.0%, соответственно), но больше, чем с участием катализаторов I и II.

Таблица 4

Результаты синтеза этиленкарбоната реакцией циклоприсоединения оксида этилена и углекислого газа с различным содержанием воды. Условия реакции: [ЭО] = 3.0 моль/л; $P_{CO_2} = 5.0$ МПа; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ мин.

№№	Катализатор	Компоненты реакции	H ₂ O/ОЭ (моль)	[Кат.] x 10 ⁴ , моль/л	Конверсия ОЭ, %	Селективность по ЭК, %	Производительность катализатора, г ЭК/г Кат.	ТОF, моль ЭК/моль Кат.·час
1.	I	100 % ОЭ + 100 % CO ₂	0	5.0	70.0	98.0	648.0	4116.0
2.	II		0	5.0	75.0	98.0	1571.0	4200.0
3.	III		0	2.5+2.5	99.0	100.0	1324.0	5940.0
4.	IV		0	2.5	99.0	100.0	1315.6	11880.0
5.	I	50%-ный водный раствор ОЭ + 100 % CO ₂	2.44	5.0	35.0	50.0	165.3	1050.0
6.	II		2.44	5.0	85.0	56.0	1017.4	2720.0
7.	III		2.44	2.5+2.5	89.0	53.0	630.8	2832.0
8.	IV		2.44	2.5	95.0	62.0	782.7	7068.0
9.	I	100 % ОЭ + 65%-ный водный раствор ОЭ + 100 % CO ₂	1.56	5.0	52.0	55.0	270.2	1716.0
10.	II		1.56	5.0	90.0	62.0	1192.7	3188.6
11.	III		1.56	2.5+2.5	95.0	65.0	825.8	3705.0
12.	IV		1.56	2.5	90.0	52.0	711.6	5232.0
13.	I	50%-ный водный раствор ОЭ + 65%-ный водный раствор ОЭ + 100 % CO ₂	16.7	5.0	15.0	35.0	49.6	315.0
14.	II		16.7	5.0	55.0	45.0	233.8	1485.0
15.	III		16.7	2.5+2.5	48.0	43.0	276.0	1238.4
16.	IV		16.7	2.5	51.0	48.0	325.3	2937.6

Производительность катализатора и ТОF процесса при этом составляют 630.8 г ЭК/г Кат. и 2832.0 моль ЭК/моль Кат.·час, соответственно, что также ниже чем в случае применения чистого ОЭ, но больше, чем с участием катализаторов I и II. Полученные данные свидетельствуют об эффекте синергизма при совместном использовании цинк фенолятного и ИЖ катализатора.

Применение цинк фенолят содержащего ИЖ катализатора **IV** приводит к конверсии ОЭ 95.0% и селективности процесса по ЭК 62.0%, при производительности катализатора 782.7 г ЭК/г Кат. и TOF процесса 7068.0 моль ЭК/моль Кат.·час. Хотя эти показатели намного больше, чем при проведении реакции с участием катализаторов **I**, **II** и **III**, при сравнении с показателями процесса, полученными при использовании чистого ОЭ, они существенно ниже (99.0%, 100.0%, 1315.6 г ЭК/г Кат. и 11880.0 моль ЭК/моль Кат.·час, соответственно).

В случае применения чистого ОЭ и CO₂ с содержанием воды – 35.0% (соотношение H₂O:ОЭ=1.56, моль) достигаются более обнадеживающие результаты. Так, в присутствии катализатора **I** конверсия ОЭ составляет 52.0%, селективность по ЭК 55.0%, производительность катализатора 270.2 г ЭК/г Кат. и TOF процесса 1716.0 моль ЭК/моль Кат.·час. С участием ИЖ катализатора **II** обеспечиваются нижеследующие результаты: конверсия ОЭ – 90.0%; селективность по ЭК – 62.0%; производительность катализатора – 1192.7 г ЭК/г Кат.; TOF процесса – 3188.6 моль ЭК/моль Кат.·час. С участием катализатора **III** наблюдается значительное улучшение указанных показателей – 95.0%, 65.0%, 825.8 г ЭК/г Кат., 3705.0 моль ЭК/моль Кат.·час, соответственно.

Относительно лучшие показатели процесса достигаются в случае применения катализатора **IV**: 98.0%, 70.0%, 911.6 г ЭК/г Кат. и 8232.0 моль ЭК/моль Кат.·час, соответственно, что может быть объяснено наряду с эффектом синергизма, также и устойчивостью катализатора **IV** к действию воды в реакционной зоне.

При применении ОЭ с содержанием воды 50.0% и CO₂ с содержанием воды 35.0% показатели процесса значительно ухудшаются:

- катализатор **I**: конверсия ОЭ – 15.0%; селективность по ЭК – 35.0%; производительность катализатора – 49.6 г ЭК/г Кат.; TOF процесса – 315.0 моль ЭК/моль Кат.·час;

- катализатор **II**: конверсия ОЭ – 55.0%; селективность по ЭК – 45.0%; производительность катализатора – 233.8 г ЭК/г Кат.; TOF

процесса – 1485.0 моль ЭК/моль Кат.·час;
 – катализатор **III**: конверсия ОЭ – 48.0%; селективность по ЭК – 43.0%; производительность катализатора – 276.0 г ЭК/г Кат.; TOF процесса – 1238.4 моль ЭК/моль Кат.·час;
 – катализатор **IV**: конверсия ОЭ – 51.0%; селективность по ЭК – 48.0%; производительность катализатора – 325.3 г ЭК/г Кат.; TOF процесса – 2937.6 моль ЭК/моль Кат.·час.

Учитывая вышеизложенное, с целью определения условий реакции циклоприсоединения ОЭ и CO₂, обеспечивающих лучшие показатели процесса в присутствии воды и нахождения его оптимального содержания в реакционной зоне, серию опытов проводили при различных соотношениях H₂O:ОЭ в интервале 0–3.0 (моль) (содержание воды 0–55.0%) с участием установленного оптимального катализатора **IV**. Полученные результаты показаны на рис. 1.

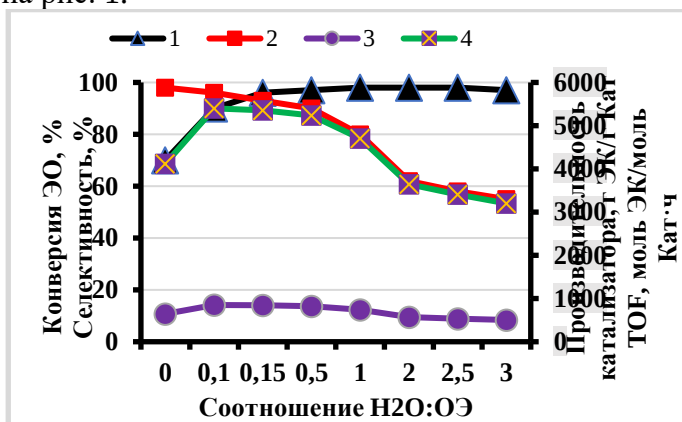


Рис. 1. Зависимость конверсии ОЭ (1 - ▲), селективности по ЭК (2 - ■), производительности катализатора (3 - ●) и TOF процесса (4 - ×) от соотношения H₂O:ОЭ.

Как видно, с увеличением соотношения H₂O:ОЭ от 0 до 0.1 (моль) (содержание воды в реакционной зоне 0–3.9%) резко увеличивается конверсия ОЭ с 70.0% до 90.0%. Повышение соотношения H₂O:ОЭ до 0.15 (содержание воды – 5.8%) приводит к увеличению конверсии ОЭ до 96.0%. С дальнейшим повышением этого соотношения до 3.0 (моль) (содержание воды – 55%) показатель конверсии ОЭ повышается до 97.0–98.0%.

Установлено, что увеличение соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ}$ в интервале 0–3.0 (моль) сопровождается резким снижением селективности по ЭК от 98.0% до 55.0%. Наблюдаемый рост показателей конверсии ОЭ (с 70.0% до 98%) и снижение селективности по ЭК сопровождается снижением как производительности катализатора с 850.0 до 504.0 г ЭК/г Кат., так и TOF процесса с 5400.0 до 3201.0 моль ЭК/моль Кат.·час.

На рис. 2 показана зависимость выхода этиленкарбоната от времени реакции в присутствии катализатора **IV** при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ}$: 1– 0; 2– 0.1; 3– 0.5; 4– 1.0; 5– 2.0; 6– 3.0.

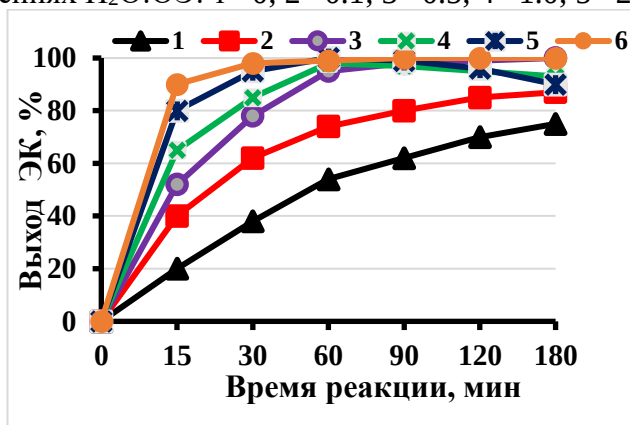


Рис. 2. Выход этиленкарбоната от времени реакции в присутствии катализатора **IV** при различных соотношениях $\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ}$: 1 - 0; 2 - 0.1; 3 - 0.5; 4 - 1.0; 5 - 2.0; 6 - 3.0.

Как видно, при условиях: $[\text{Кат.}] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{OЭ}] = 3.0$ моль/л, $P_{\text{CO}_2} = 5$ МПа, $T = 80^\circ\text{C}$, в отсутствие воды (кривая 1) с увеличением времени реакции до 180 мин умеренно увеличивается выход ЭК до 75%. Увеличение соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ}$ до 0.1 (моль) приводит к увеличению выхода ЭК до 87.0% (кривая 2). При соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ} = 0.5$ (моль) наблюдается повышение выхода ЭК до 100% (кривая 3). С дальнейшим увеличением содержания воды до 29.0% (соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ} = 1.0$, моль) наблюдается некоторое снижение выхода ЭК, которое при времени реакции 60 мин составляет 98.0%, а при времени 180 мин – 93.0%.

Оптимальными можно было считать соотношения

$\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ}=2.0$ (моль) (содержание воды в ОЭ 45.0%) и $\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ}=3.0$ (моль) (содержание воды 55.0%), при которых за 60 мин достигаются 100%-ные и 99%-ные выхода ЭК, но эти показатели снижаются до 87.0% при увеличении времени реакции до 180 мин.

Основываясь на полученные результаты оптимальным соотношением $\text{H}_2\text{O}:\text{OЭ}$ в реакционной зоне можно считать показатель в интервале 1.0-2.0 (моль) (содержание воды в ОЭ 30-45%), которое обеспечивает выход ЭК в интервале 98.0-100.0% при продолжительности реакции – 60 мин.

Таким образом, в реакции синтеза ЭК циклоприсоединением ОЭ и CO_2 предлагается использовать цинк фенолят содержащего ИЖ катализатора – **[ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn][$(\text{NMP})_2(\text{ZnCl}_2)_2$]** (катализатор IV), оксид этилена с содержанием воды 30–45% и чистого диоксида углерода при оптимальных условиях реакции: $[\text{Кат.}]=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[\text{OЭ}]=3.0$ моль/л, $P_{\text{CO}_2}=5$ МПа, $T=80^\circ\text{C}$, $\tau=60$ мин.

Предполагаемый механизм реакции циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода в присутствии воды

Предполагаемые механизмы реакции синтеза этиленкарбоната осуществлением процесса в безводной среде с применением цинк-фенолятных, ИЖ и цинк фенолят/ИЖ катализаторов приведены в диссертационной работе. В этом подразделе приводится предполагаемый механизм реакции циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода в присутствии воды с применением оптимального катализатора **[ТБ-4-Б-6-ДЭАМФ-Zn][$(\text{NMP})_2(\text{ZnCl}_2)_2$]** (катализатор IV), схема которого приведена на рис. 3. Как видно, вода (как кислотный центр) и галогенид-анион основания Льюиса (как основной центр) сначала координированно атакуют разные части эпоксида. Координация атома Н молекулы воды с атомом О эпоксида посредством водородной связи приводит к поляризации связей С–О, и в то же время галогенид-анион совершает нуклеофильную атаку на менее стерически-затрудненный β -атом углерода эпоксида. В результате эпоксидное кольцо легко раскрывается (I).

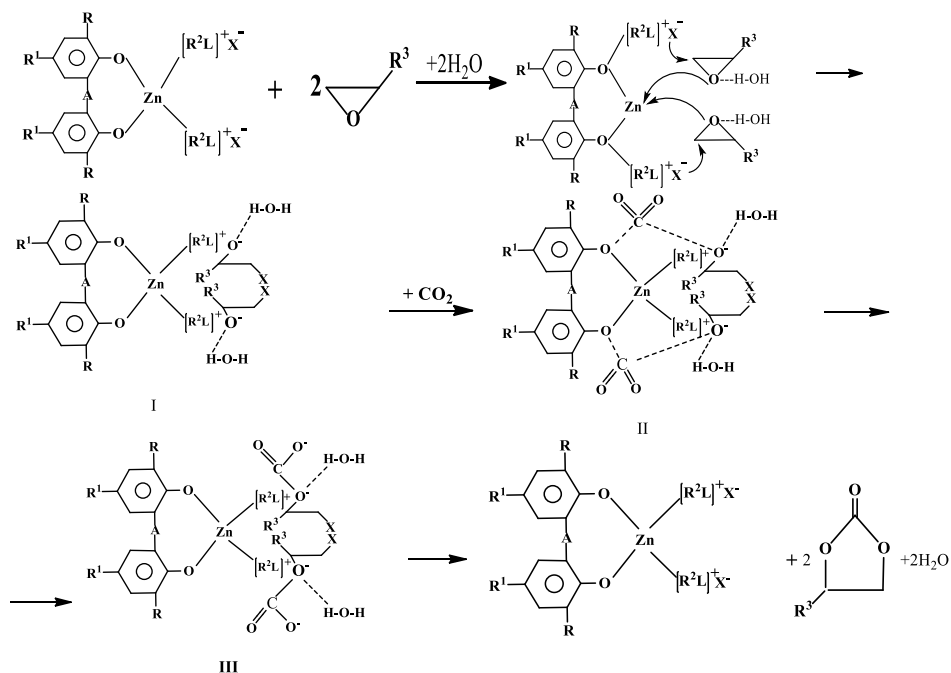


Рис. 3. Предполагаемый механизм реакции синтеза этиленкарбоната в присутствии воды

Затем происходит взаимодействие между анионом кислорода и CO_2 , образуя анион алкенилкарбоната (II), который преобразуется в циклический карбонат в результате внутримолекулярного замещения галогенида на следующей стадии (III). В реакции вода как кислота Льюиса играет аналогичную функцию по раскрытию эпоксидного цикла, благодаря чему основание Льюиса может проявлять превосходную активность в отсутствие кислоты Льюиса. Полученные результаты дают основание высказать предположение о том, что вода и анион основания Льюиса обладают синергетическим эффектом раскрытия эпоксидного кольца способствуя ускорению реакции образования циклических алкиленкарбонатов.

Принципиальная технологическая схема производства этиленкарбоната

С целью выяснения возможности организации процесса

производства ЭК с использованием предложенных катализаторов нами рассмотрены технологические схемы его производства в двух вариантах с производительностью 10,0 тыс. тон/год: 1) автономное производство этиленкарбоната реакцией оксида этилена и диоксида углерода; 2) интегрированный с реактором оксида этилена процесс производства ЭК.

На рис. 4 приведена принципиальная технологическая схема автономного производства этиленкарбоната реакцией циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода. В реактор-мешалку (1) непрерывно подается оптимальные количества оксида этилена, диоксида углерода и катализатора в растворителе. При оптимальных условиях процесса и оптимальной скорости вращения мешалки осуществляется реакция циклоприсоединения ОЭ и CO_2 .

По достижении времени реакции сверху реактора-мешалки (1) реакционная смесь (РС) направляется в испаритель (2), сверху которого смесь ЭК и CO_2 поступает в теплообменник (3). Диоксид углерода регенерируется и направляется в реактор-мешалку (1) для реакции с ОЭ. Чистый этиленкарбонат направляется в товарный цех.

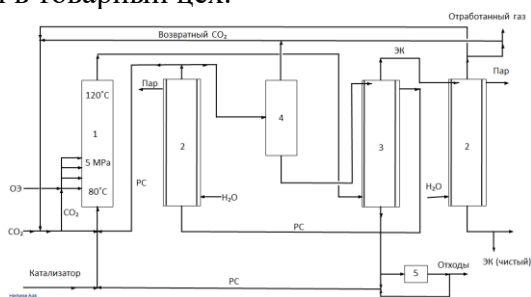


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема автономного производства этиленкарбоната. 1 – реактор-мешалка; 2,2' – испарители с нагревательной рубашкой; 3 – теплообменник для производства пара; 4 – сбрасыватель давления; 5 – регенератор катализатора. РС - реакционная смесь.

Выходящая с низа испарителя (2) РС с катализатором направляется в регенератор катализатора (5), где катализатор отделяется от побочных продуктов и вместе с реакционной смесью поступает в реактор-мешалку (1) для продолжения

процесса. Аналогично этому с верхней части испарителя (2) часть РС подается во второй теплообменник для производства пара (3), а потом с верха этого теплообменника (3) в реактор (1). В реактор (1) одновременно подаются свежие порции катализатора, оксида этилена и диоксида углерода и непрерывный реакционный цикл повторяется.

Интегрированный процесс, в котором реактор оксида этилена соединяется с процессом производства этиленкарбоната посредством стадий абсорбции и отгонки, описан согласно схеме, приведенной на рис. 5.

Поток, выходящий из реактора ОЭ (1) проходит по трубопроводу (I) в абсорбционную колонну (2), содержащую в качестве абсорбента этиленкарбонат (температура 25-50°C). Неабсорбированный оксид этилена по трубопроводу (III) возвращается в реактор ОЭ (1).

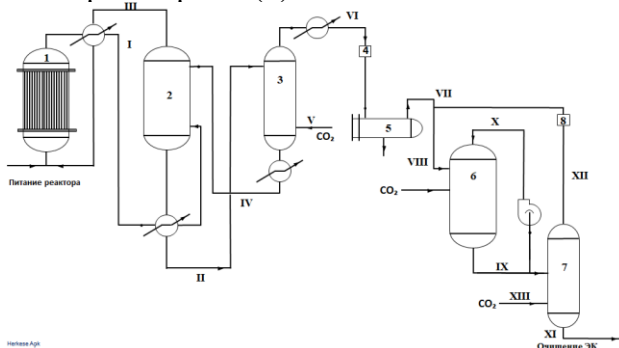


Рис. 5. Процесс производства этиленкарбоната, интегрированный с реактором окиси этилена.

1 – реактор ОЭ, 2 – абсорбер, 3 – отпарная колонна (стриппер), 4, 8 – компрессоры, 5 – конденсатор, 6 – реактор ЭК, 7 – отпарная колонна ОЭ (стриппер ОЭ).

Абсорбент ЭК, содержащий растворенные ОЭ и CO_2 , по трубопроводу (II) направляется в десорбционную колонну (3), где нагревается до температуры 90-150°C и контактирует с инертным отпарным газом (CO_2 или N_2), вводимым через линию (IV) при температуре около 110°C. Десорбированные газы (ЭО и CO_2) удаляются по трубопроводу (VI), а абсорбент (ЭК) возвращается по трубопроводу (IV) в абсорбер (2).

Десорбированные газы сжимаются компрессором (4) до давления 1.0-5.0 МПа и направляются через конденсатор (5) (температура 0-25°C) для конденсации воды перед подачей по трубопроводу (VII) в реактор ЭК (6), который содержит предлагаемый катализатор. Давление в реакторе (6) поддерживается на уровне 1.0-5.0 МПа, что несколько ниже, чем у поступающих газов. Дополнительное количество CO_2 подается по линии (VIII) в реактор (6). Этиленкарбонат удаляется по трубопроводу (IX), избыток CO_2 возвращается по трубопроводу (X) в реактор ЭК (6), а растворенный непрореагировавший ОЭ удаляется из ЭК в отпарной колонне (7), в которую по трубопроводу (XIII) подается CO_2 в качестве десорбирующего газа. Последний также используется в качестве источника подпиточного CO_2 и возвращается в реактор (6) по трубопроводу (XII) проходя через компрессор (8), где повышается давление газов до уровня, достаточного для преодоления давления в реакторе ЭК (6), в который они подаются в качестве реагентов, в то время как основной продукт ЭК по трубопроводу (XI) направляется на стадию очистки. Очищенный готовый продукт – этиленкарбонат отправляется на линию тарирования и после этого в амбар для складирования.

Материальный баланс и технико-экономическое обоснование процесса производства этиленкарбоната

Исходные данные процесса получения этиленкарбоната:

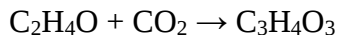
- производительность установки по целевому продукту ЭК ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) – 30.0 т/сутки;
- содержание воды в составе технического оксида этилена – 30.0 %;
- содержание воды в составе технического диоксида углерода – 0 %;
- конверсия оксида этилена – 95.0 %;
- конверсия диоксида углерода – 50.0 %;
- селективность по этиленкарбонату – 96.0%;
- оптимальный выход ЭК – 1250.0 кг/час (91.2 %);
- производительность катализатора – 465.0 г ЭК/г Кат.;

– ТОФ процесса

– 4210.0 моль ЭК/моль

Кат.·час

– Реакция для расчета:



С учетом исходных данных рассчитан материальный баланс процесса (табл.5) и проведено ТЭО процесса производства этиленкарбоната на основе оксида этилена и диоксида углерода с применением разработанного цинк фенолят содержащего ИЖ катализатора.

Таблица 5

**Сводный материальный баланс процесса производства
этиленкарбоната**

Наименование	% (масс.)	Количес- тво, т/г.	Наименование	% (масс.)	Количес- тво, т/г.
1. Взято:			2. Получено:		
Технический ОЭ	36.19	6 582	Этиленкарбонат	54.98	10 000
Технический CO ₂	61.06	11 106	Непревращен- ный ОЭ	1.39	253
Катализатор	0.12	22	Непревращен- ный CO ₂	26.39	4 800
Растворитель для катализатора	2.63	478	Катализатор	0.09	16
			Вода	12.75	2319
			Побочные продукты	2.20	400
			Всего	97.80	17 788
			3.Потери:	2.20	400
Итого:	100.0	18 188	Итого:	100.0	18 188

По предварительным расчетам, полная себестоимость целевого продукта – этиленкарбоната по предлагаемой технологии определена 1455,33 ман. /т. Цена этиленкарбоната на мировом рынке составляет порядка 1400 долл./т, или, с учетом нынешнего курса долл./ман., 2380 ман. /т. С учетом затрат на доставку товара в Азербайджанскую Республику, а также таможенных пошлин стоимость этиленкарбоната будет варьироваться от 2400 до примерно 2600 ман. /т. Таким образом, организация производства этиленкарбоната позволит сэкономить в среднем 1000 ман. /т, что равносильно примерно 10 млн. ман. / г.

Выводы

1. Синтезированы и исследованы основные физико-химические свойства цинк фенолятных катализаторов на основе метилен-бис, тио-бис и дитио-бис фенолов и хлорида цинка, а также различных ионных жидкостей с бром, ацетат и цинк хлоридными анионами и N-метил-2-пирролидониум, имидазолиум, алкил- и диалкиламмониевыми катионами [1, 3, 10, 20, 22, 23].

2. Определена эффективность синтезированных цинк фенолятных и ионно-жидкостных катализаторов в реакции синтеза этиленкарбоната реакцией циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода исследованием влияния различных факторов, на конверсию оксида этилена, выхода и селективности этиленкарбоната, производительности катализатора и TOF процесса [1, 2, 4-13, 15, 17-19, 21, 22].

3. Установлено, что в присутствии цинк фенолятных катализаторов ZnY (где, Zn = металл, Y = метилен-бис, тио-бис и дитио-бис алкил фенолятные группы) при условиях: $[Cat] = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[OЭ] = 3.0$ моль/л; $P_{CO_2} = 5.0$ МПа; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ мин., скорость вращения мешалки – 350 об./мин., удается синтезировать этиленкарбонат с селективностью – 98.0-99.5 %, выходом ЭК – 78.4-97.5 %, при конверсиях оксида этилена – 80.0-98.0%, производительности катализатора – 245.7-448.9 г ЭК/г Кат. и TOF процесса – 2328.0-2850.0 моль ЭК/моль Кат·час [2, 7, 8, 12, 18].

4. В присутствии ионно-жидкостных катализаторов RLX (где, R = H или C_1 - C_8 алкильные группы; L = катионы $[NMP]^+$, $[MIM]^+$, $[Py]^+$ или $[AlkAm]^+$; X = анионы Br^- , $HCOO^-$, CH_3COO^-), при тех же условиях, получается этиленкарбонат с селективностью 80.0-95.0 % [15-19, 21].

5. При использовании бинарного катализатора цинк фенолят+ионная жидкость ($ZnY+RLX$) при условиях: $[RLX] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[ZnY] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[OЭ] = 3.0$ моль/л; $P_{CO_2} = 5.0$ МПа; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ мин, скорость вращения мешалки 350 об./мин., достигаются следующие показатели процесса:

селективность – 97.0-100.0 %, выход ЭК – 87.3-99.0%, конверсия ОЭ – 90.0-99.0 %, производительность катализатора – 1000.0-1428.0 г ЭК/г Кат и TOF процесса – 5238.0-5940.0 моль ЭК/моль Кат·час [15-19, 21].

6. Лучшие показатели процесса достигаются при использовании цинк фенолят содержащего ионно-жидкостного катализатора $R_2L_2X_2ZnY$ (где, R = H или C_1-C_8 алкильные группы; L = N-метилпирролидоновая [NMP], имидазольная [IM], пиридиновая [Py] или алкиламмониевая [AlkAm] катионные группы; X – анионы Br или $ZnCl_2$; Y – метилен-бис, тио-бис или дитио-бис алкил фенолатные группы). При оптимальных условиях: $[R_2L_2X_2ZnY] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[OЭ] = 3.0$ моль/л; $P_{CO_2} = 5.0$ МПа; $T = 80^\circ C$; $\tau = 60$ мин, скорость вращения мешалки – 350 об./мин., получается этиленкарбонат с конверсией ОЭ – 97.0-100.0%, селективностью по ЭК – 98.0-100.0%, производительностью катализатора – 1315.6-1427.0 г ЭК/г Кат и TOF процесса – 11400.0-12000.0 моль ЭК/моль Кат·час [16-19, 21].

7. На основе полученных экспериментальных результатов рассмотрен предполагаемый механизм реакции циклоприсоединения оксида этилена и диоксида углерода в присутствии синтезированных различных катализаторов (ZnY , RLX , $ZnY+RLX$ и $R_2L_2X_2ZnY$). В частности, предполагаемый механизм синтеза ЭК в присутствии цинк фенолят содержащего ионно-жидкостного катализатора ($R_2L_2X_2ZnY$) включает стадии координации 2 молей оксида этилена с кислотой Льюиса Zn с образованием металл-эпоксидного комплекса, нуклеофильную атаку X^- анионом (в частности, Br^- или $ZnCl_2^-$ анионом) ионной жидкости на менее затрудненный атом углерода эпоксида с раскрытием кольца и образованием окси-анионной структуры, координацию 2 молей CO_2 взаимодействием с Br^- (или $ZnCl_2^-$) и O^- анионами и далее с образованием ЭК благодаря внутримолекулярному циклическому элиминированию [18].

8. С использованием катализаторов ZnY , RLX , $ZnY+RLX$, а также выбранного оптимального катализатора $R_2L_2X_2ZnY$ осуществлен синтез этиленкарбоната на основе содержащего воду ОЭ и CO_2 . При условиях: $[R_2L_2X_2ZnY] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

[ОЭ] = 3.0 моль/л; P_{CO_2} = 5.0 МПа; T = 80°C; τ = 60 мин., скорость вращения мешалки – 350 об./мин., удается синтезировать этиленкарбонат с конверсией ОЭ – 51.0–99.0 %; селективностью по ЭК – 48.0-100.0; производительностью катализатора – 325.3–1315.6 г ЭК/г Кат и TOF процесса – 11400.0–12000.0 моль ЭК/моль Кат·час [17-19, 21].

9. Рассмотрена принципиальная технологическая схема, составлен материальный баланс и проведено технико-экономическое обоснование процесса производства этиленкарбоната с использованием предлагаемого оптимального катализатора $R_2L_2X_2ZnY$ [20, 22, 23].

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Nasirli, E.F., Rafiyeva, S.R., Mamedov, M.Kr., Tagiyeva, A.M., Bakhshiyeva, V.I., Nasirov, F.A. Synthesis of Ethylene Carbonate by using the Zn-Phenolate Catalysts // 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Baku, – 10-13 September, – 2017, – p. 191.

2. Nəsirli, E.F., Cəmbəyov, N.F., Nəsirov, F.Ə., İbrahimova, M.C., Rəfiyeva, S.R., Məmmədov, M.X., Tağıyeva, A.M., Baxşıyeva, V.İ. Alkilen tsiklik karbonatların alınması üsulu // Azərbaycan Respublikası patenti, İ 2020 0031, 11.05.2017.

3. Nəsirli, E.F., Mamedov, M.Kh., Rafiyeva, S.R., Qocayeva, M.T., Nasirov, F.A. Keçid metalı fenolyatlarının sintezi və onların mineral yağlarda antioksidant xassələrinin öyrənilməsi // S.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş konfrans, AMEA NKPI, Bakı, – 3 oktyabr, – 2017, – s.50.

4. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Rafiyeva, S.R., Tagiyeva, A.M., Mamedov, M.Kh., Nasirov, F.A. Carbon Dioxide Utilization by the Reaction of Alkylene Oxide to Alkylene Carbonates in the Presence of new Zink Phenolate Catalysts // “Funksional monomerlər və xüsusi xassəli polimer materiallar: problemlər, perspektivlər və praktik baxışlar” Elmi Konfransı, AMEA PMİ, Sumqayıt, – 15-16 Noyabr, – 2017, – s.57-59.

5. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Rafiyeva, S.R., Tagiyeva, A.M., Mamedov, M.Kh., Nasirov, F.A. Zn-Phenolates – New Highly

Active Catalysts in the Cycloaddition Reaction of Carbon Dioxide and Ethylene Oxide // 7th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, University of Rostock, Germany, – 26-27 July, – 2018, – p.91.

6. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Rafiyeva, S.R., Tagiyeva, A.T., Mamedov, M.Kh., Nasirov, F.A. Alkylene Carbonates Synthesis by the Reaction of Carbon Dioxide and Ethylene Oxide in the Presence of Zink Phenolates // Akademik V.S.Əliyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi-Praktiki Konfrans, AMEA NKPI, Bakı, – Sentyabr, – 2018, – s.26.

7. Насирли, Э.Ф. Синтез этилен карбоната реакцией углекислого газа с этилен оксидом в присутствии новых катализаторов состава фенолят цинка. Евразийский Союз Ученых (ЕСУ), – 2019. 7 (64), – с. 56-60. <https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.2.64.226>.

8. Nasirli, E.F. Alkylene Carbonates Synthesis by the reaction of Carbon Dioxide and Ethylene Oxide in the Presence of Zink Phenolates. International Journal of Nano Materials and Chemistry, – 2019. 5, No.2, – p. 19-25. <https://doi.org/10.18576/ijnc/050301>.

9. Nasirli, E.F., Mamedov, M.Kh., Rafiyeva, S.R., Nasirov, F.A. New Zn-Phenolate Catalysts for Alkylene Carbonates Synthesis // Theses and Materials of International Scientific Conference “Innovative Development Perspectives of Chemical Technology and Engineering”, İPM of ANAS, Sumgait, 28-29 November, – 2019, – p. 76-78.

10. Насирли, Э.Ф., Ибрагимова, М.Дж., Мамедов, М.Х., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Дитио-бис-алкилфеноляты цинка – эффективные катализаторы синтеза циклических карбонатов из алкилен оксидов и углекислого газа // “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri”, H.Əliyevin 96-cı ildönümünə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans, Gəncə Dövlət Universiteti, Gəncə, – 02-03 May, – 2019, – c.161.

11. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Mamedov, M.Kh., Rafiyeva, S.R., Nasirov, F.A. Synthesis of Ethylene Carbonate by using High Efficiency Zink-Phenolate Catalysts // The International Scientific Conference “Actual Problems of Modern Chemistry” Dedicated to the

90th Anniversary of the Academician Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes, Baku, – October 2–4, – 2019, – p. 402.

12. Nasirli, E.F. Ethylene Carbonate Synthesis by the Reaction of Ethylene Oxide with Carbon Dioxide in the Presence of Zinc-Phenolate Catalysts / E.F.Nasirli, M.J.Ibrahimova, M.Kh.Mamedov, S.R.Rafieva, F.A.Nasirov // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, – 2020. Vol.21, № 1, – p. 14-25.

13. Насирли, Э.Ф., Ибрагимова, М.Дж., Мамедов, М.Х., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Синтез алкиленкарбонатов с использованием новых высокоэффективных Zn-фенолятных катализаторов // “Kimya və biologiyanın aktual problemləri” H.Əliyevin 97-ci il dönümünə həsr olunur Beynəlxalq Elmi Konfrans (onlayn), Gəncə Dövlət Universiteti, – 12 noyabr, – 2020, – s. 211-214.

14. Nasirli, E.F. Carbon dioxide: properties, sources and utilization methods // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, – 2020. Vol.21, № 2, – p. 186-207.

15. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Mammadov, M.Kh., Rafieva, S.R., Nasirov, F.A. Zinc Phenolates in Combination with Ionic Liquids-Highly Effective Catalysts for the Synthesis of Ethylene Carbonate // Tələbə və gənc tədqiqatçıların II beynəlxalq elmi konfransı, 13-28 aprel, Bakı Ali Neft Məktəbi, Bakı, – 2021, – s. 235.

16. Nasirov, F.A. Cyclic carbonates synthesis by cycloaddition reaction of CO₂ with epoxides in the presence of zinc-containing and ionic liquid catalysts / F.A.Nasirov, E.F.Nasirli, M.J.Ibrahimova // Journal of the Iranian Chemical Society, Review, 3 July, – 2021. – p. 353–379. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02330-9>.

17. Nəsirli, E.F., Nəsirov, F.Ə., İbrahimova, M.C., Məmmədov, M.X., Rəfiyeva, S.R., Tağıyeva, A.M., Şükürov M.H. / Etilen karbonatın alınması üsulu // Azərbaycan Respublikası patenti № İ 2023 0036, 11.03.2022.

18. Nasirli, E.F. Synthesis of ethylene carbonate from ethylene oxide and CO₂ in the presence of zinc phenolates/ionic liquid catalysts / E.F.Nasirli, M.J.Ibrahimova, M.Kh.Mamedov, S.R.Rafieva, F.A. Nasirov // Azerbaijan Chemical Journal, – 2022. No.2, – p. 69-86.

19. Насирли, Э.Ф., Ибрагимова, М.Дж., Мамедов, М.Х., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Новые цинк алкилен-бис-

фенолят/ионно-жидкостные катализаторы для синтеза этиленкарбоната. N.İ.Seyidovun 90 illiyinə həsr olunmuş Konfransın materialları, NKPI, Bakı, – 19-20 May, – 2022, –s.

20. Насиров, Ф.А., Гаджиев, Р.К., Гасанова, Г.Н., Салманов, С.С., Тагизаде, З.Я., Ахундов, И.А. Фосфор, сера и азотсодержащие органические дитиопроизводные металлов – компоненты высокоэффективных катализаторов различных процессов (Пленарный доклад). N.F.Canibəyovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının məruzələrinin tezisləri, ARETN NKPI, Bakı, – 3-4 Noyabr, – 2022, – s. 9-13.

21. Насирли, Э.Ф., Ибрагимова, М.Дж., Мамедов, М.Х., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Высокоэффективные цинк фенолятные и ионно-жидкостные катализаторы для синтеза этиленкарбоната. N.F.Canibəyovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının məruzələrinin tezisləri, ARETN NKPI, Bakı, 3-4 Noyabr, – 2022, – s. 18.

22. Nasirli, E.F., Ibrahimova, M.J., Mamedov, M.Kh., Rafieva, S.R., Nasirov, F.A. Carbon dioxide utilization in ethylene carbonate synthesis. AMEA-nın həqiqi üzvü, kimya elmləri doktoru, professor, Əməkdar Elm Xadimi Akif Həmid oğlu Əzizovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş “Metalkompleks və metalüzvi kataliz, (so)oliqomer, (so)polimerlərin sintezi və tədqiqi” mövzusunda elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, ARETN NKPI, Bakı, –19 Noyabr, – 2023, – s.55.

23. Насиров, Ф.А., Ибрагимова, М.Дж., Рафиева, С.Р., Асланбейли, А.М., Гасанова, Г.Н., Тагизаде, З.Я., Насирли, Э.Ф. Академик Азизов А.Г. – один из основоположников металлокомплексного и металлоорганического катализа в Азербайджане. AMEA-nın həqiqi üzvü, kimya elmləri doktoru, professor, Əməkdar Elm Xadimi Akif Həmid oğlu Əzizovun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş “Metalkompleks və metalüzvi kataliz, (so)oliqomer, (so)polimerlərin sintezi və tədqiqi” mövzusunda elmi konfransın məruzələrinin tezisləri, ARETN NKPI, Bakı, – 19 Noyabr, – 2023, – s. 9-13.



Защита диссертации состоится “31” мая 2024 года в 14⁰⁰ часов на заседании Разового Диссертационного совета ВЕД 1.17 действующего на базе Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте (ncri.az) Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики

Автореферат разослан по соответствующим адресам
“29” апреля 2024 года

Подписано в печать: 22.04.2024

Формат бумаги: А5

Объем: 39770 знаков

Тираж: 70