

**М.Ю. СУБОЧЕВА, А.П. ЛИКСУТИНА,  
М.А. КОЛМАКОВА, А.А. ДЕГТЯРЕВ**

**ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ  
ВЕЩЕСТВ**

**Часть 3**

**◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

М.Ю. СУБОЧЕВА, А.П. ЛИКСУТИНА,  
М.А. КОЛМАКОВА, А.А. ДЕГТЯРЕВ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Часть 3

*Утверждено Учёным советом ТГТУ  
в качестве учебного пособия  
для студентов технических специальностей*



---

Тамбов  
Издательство ТГТУ  
2009

УДК 661(075)  
ББК Л61я73  
Х463

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор ТГТУ  
*А.Б. Килимник*

Доктор технических наук, ГНУ ВИИТиН г. Тамбов  
*С.А. Нагорнов*

Х463 Химическая технология органических веществ : учебное пособие / М.Ю. Субочева, А.П. Ликсутина, М.А. Колмакова, А.А. Дегтярев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – Ч. 3. – 80 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0872-5.

Содержит программу по курсу «Химия и технология органических веществ» на основании рекомендаций Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования рег. № 220 тех\дс. Рассмотрены теоретические и практические аспекты процесса окисления при реализации химико-технологических систем синтеза органических продуктов. В работе приводятся задачи для самостоятельного выполнения.

Предназначено для студентов специальности 240401 всех форм обучения.

УДК 661(075)  
ББК Л61я73

**ISBN 978-5-8265-0872-5**

© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный  
технический университет» (ТГТУ), 2009

Учебное издание

СУБОЧЕВА Мария Юрьевна,  
ЛИКСУТИНА Анна Павловна,  
КОЛМАКОВА Марина Анатольевна,  
ДЕГТЯРЁВ Андрей Александрович

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Часть 3

Учебное пособие

Редактор М.С. Анурьева

Инженер по компьютерному макетированию И.В. Евсеева

Подписано в печать 09.12.2009

Формат 60 × 84 /16. 4,65 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 577

Издательско-полиграфический центр  
Тамбовского государственного технического университета  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## ВВЕДЕНИЕ

Представленное учебное пособие является продолжением курса «Химия и технология органических веществ». Ранее было издано два пособия. В первой части рассматривались процессы галогенирования, гидролиза, гидротации, дегидротации, этерификации, амидирования. Во второй части процессы алкилирования, сульфатирования, сульфирования и нитрования.

Разработанная третья часть посвящена рассмотрению процессов окисления. Каждая глава содержит теоретическую часть, раскрывающую особенности рассматриваемой группы и условия протекания технологических процессов, рекомендации по аппаратурному оформлению и типовые технологические схемы. Основная задача пособия – помочь студентам в усвоении материала, в выработке умений и навыков самостоятельного решения сложных инженерных задач при проектировании схем синтезов различных органических продуктов.

Даны задания для самостоятельного решения, требующие как применение стандартных подходов, так и творческой работы.

Приведён список рекомендуемой литературы при изучении данного курса.

Наличие большого объёма справочных величин в виде таблиц, схем и рисунков позволяет снизить затраты учебного времени студентов на поиск специальной технической литературы, придаёт высокую достоверность получаемым в результате расчётов технологическим параметрам.

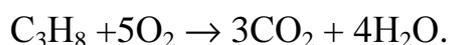
Настоящее учебное пособие, которое вы держите в руках составлено в соответствии с программой по курсу «Химия и технология органических веществ» на основании рекомендаций Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования рег. № 220 тех\дс.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 240401 всех форм обучения.

## ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ

### 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

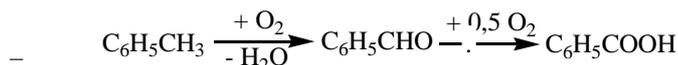
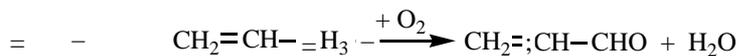
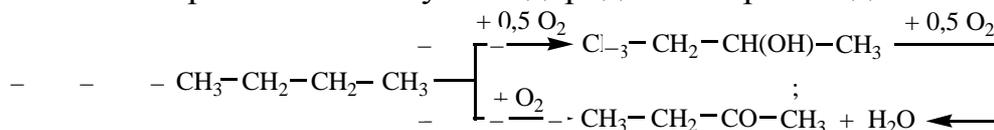
**Классификация реакций окисления.** В органической химии и технологии процессами окисления считают превращения веществ под действием тех или иных окислительных агентов. Окисление может быть полным или неполным. Под *полным* окислением понимают сгорание веществ с образованием диоксида углерода и воды:



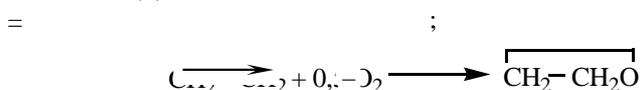
В органическом синтезе полное окисление является нежелательным побочным процессом. Для синтеза важны лишь реакции *неполного* окисления, которые можно разделить на три главные группы.

1) Окисление без разрыва углеродной цепи, когда число атомов углерода остаётся таким же, как в исходном соединении. Эти реакции можно в свою очередь, разделить на две группы:

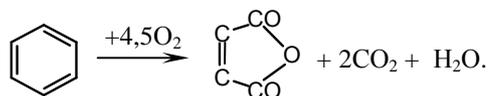
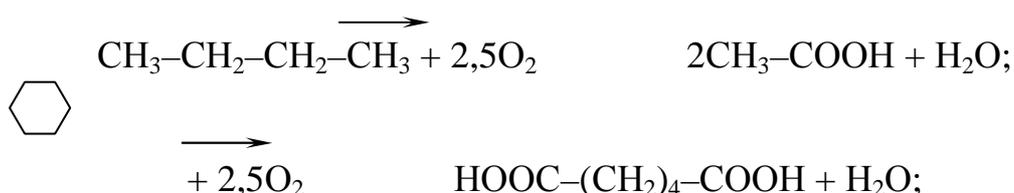
– окисление по насыщенному атому углерода в парафинах, нафтенах, олефинах и алкилароматических углеводородах и в производных этих соединений:



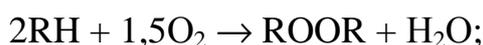
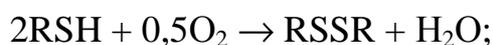
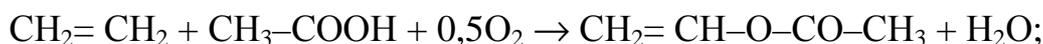
– окисление по двойной связи с образованием α-оксидов (эпоксицирование), карбонильных соединений или гликолей:

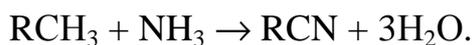


2) Деструктивное окисление, протекающее с расщеплением углерод-углеродных связей. К нему способны углеводороды (и их производные) ряда парафинов, нафтенов, олефинов и ароматические углеводороды. Деструкция протекает по связям C-C, C=C или C<sub>ар</sub>-C<sub>ар</sub>:



3) Окисление, сопровождающееся связыванием молекул исходных реагентов (окислительная конденсация или окислительное сочетание):





Последняя реакция называется окислительным аммонолизом.

**Окислительные агенты.** Важнейшим из окислительных агентов в промышленности основного органического синтеза является *молекулярный кислород* (в виде воздуха, технического кислорода или даже азотокислородных смесей с небольшим содержанием  $O_2$ ).

*Азотная кислота* (реже оксиды азота) служит вторым по масштабам применения окислительным агентом. Её действие нередко сопровождается побочным нитрованием органического соединения, усиливающимся с повышением концентрации кислоты. По этой причине для окисления используют  $HNO_3$  (40...60 %). Азотная кислота как окислитель никогда не применяется для реакций с парафинами. Для неё наиболее типичны реакции деструктивного окисления циклических соединений и веществ с ненасыщенными связями, идущие с участием  $HNO_3$  с лучшим выходом, чем при окислении кислородом.

В качестве окислительных агентов могут использоваться *пероксидные соединения*, главным образом пероксид водорода, перуксусная кислота и гидропероксиды. Ввиду относительной дороговизны их используют только для таких реакций, которые не протекают под влиянием молекулярного кислорода или азотной кислоты.

**Техника безопасности в процессах окисления.** Очень важное обстоятельство, которое необходимо учитывать при разработке и реализации технологических процессов окисления, – взрывоопасность окислительных агентов и их смесей с органическими веществами. При жидкофазных реакциях окисления взрывоопасность тем больше, чем выше давление паров органического вещества, образующего взрывоопасные смеси с воздухом, кислородом или другим окислительным агентом.

Опасность присутствия пероксида водорода и перуксусной кислоты усиливается по той причине, что реакции их распада с выделением соответственно воды и уксусной кислоты являются экзотермическими.

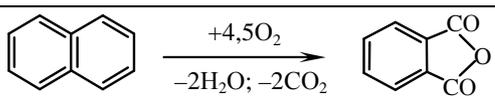
Разложение указанных пероксидных соединений катализируется некоторыми металлами переменной валентности (Fe, Cu, Mn, Co, Cr) и их солями. Поэтому концентрированные пероксид водорода и особенно пероксикислоты способны взрываться в отсутствие органических веществ. Применение их в растворах и при контролируемом температурном режиме позволяет избежать этих затруднений.

**Энергетическая характеристика реакций окисления.** Все реакции окисления, нашедшие применение в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза, необратимы. Это не означает, что их вообще нельзя провести в обратном направлении (восстановить, например, кислоты в альдегиды, а карбонильные соединения – в спирты и углеводороды), но для осуществления обратной реакции требуется действие восстановителей или водорода. Следовательно, окисление практически необратимо, так как его конечные про-

дукты – диоксид углерода и вода – не могут служить восстановителями.

Окисление относится к числу самых экзотермических процессов органического синтеза. Тепловые эффекты наиболее распространённых реакций окисления приведены в табл. 1 (при условии, что все вещества находятся в газообразном состоянии).

### 1. Тепловые эффекты важнейших реакций окисления

№ п/п	Реакция	$\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль
1	$RCH_2R + 0,5O_2 \rightarrow RCH(OH)R$	146...188
2	$RCH_2R + O_2 \rightarrow RCOR + H_2O$	$\approx 355$
3	$RCH_3 + O_2 \rightarrow RCHO + H_2O$	284...336
4	$C_6H_5CH_3 + 1,5O_2 \rightarrow C_6H_5COOH + H_2O$	567,4
5	$RCHO + 0,5O_2 \rightarrow RCOOH$	260...271
6	$RCH_2CH_2R + 2,5O_2 \rightarrow 2RCOOH + H_2O$	982...1003
7		1807
8	$CH_2=CH_2 + 0,5O_2 \rightarrow CH_3CHO$	218,2
9	$CH_2=CH_2 + 0,5O_2 \rightarrow CH_2-CH_2O$	103,3
10	$RCH=CH_2 + H_2O_2 \rightarrow RCH-CH_2O + H_2O$	$\approx 210$
11	$RCH=CH_2 + CH_3COOOH \rightarrow RCH-CH_2O + CH_3COOH$	$\approx 210$
12	$C_6H_5CH_3 + 2HNO_3 \rightarrow C_6H_5COOH + 2NO + 2H_2O$	361

Рассмотрим тепловые эффекты реакций приведенных в табл. 1,  $\Delta H_{298}^\circ$  возрастает с повышением глубины окисления, особенно при образовании карбоновых кислот из углеводородов (реакция 4), при деструктивном окислении парафинов (реакция 6) и ароматических систем (реакция 7). Менее экзотермичны процессы образования карбонильных соединений из углеводородов (реакции 2, 3 и 8) и карбоновых кислот из альдегидов (реакция 5). Тепловой эффект ещё заметнее снижается при получении спиртов из углеводородов (реакция 1) и  $\alpha$ -оксидов из олефинов (реакция 9).

Приведённые данные позволяют сравнить экзотермичность процессов окис-

ления при использовании разных окислительных агентов. Так, окисление толуола азотной кислотой (реакция 12) сопровождается меньшим выделением тепла, чем окисление его молекулярным кислородом (реакция 4). Это различие обусловлено тем, что реакции образования оксидов азота из элементов являются эндотермичными и их протекание снижает общий тепловой эффект. Процессы же эпоксидирования с помощью пероксида водорода или перуксусной кислоты (реакции 10 и 11), наоборот, более экзотермичны, чем при использовании молекулярного кислорода (реакция 9). Это объясняется экзотермичностью распада  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOOH}$ .

При практическом осуществлении многих окислительных процессов, часто сопровождающихся полным окислением, суммарный тепловой эффект оказывается значительно более высоким, чем приведённый в табл. 1. Его можно рассчитать, зная долю различных реакций или состав получаемых продуктов.

## 2. РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Этот тип реакций характерен для окисления по насыщенному атому углерода и включает три группы процессов:

- 1) окисление парафинов и их производных;
- 2) окисление циклопарафинов и их производных;
- 3) окисление боковых цепей алкилароматических углеводородов.

Целевыми продуктами в разных случаях являются гидропероксиды, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и их ангидриды.

### 2.1. Теоретические основы процесса

Радикально-цепное окисление осуществляют главным образом в жидкой фазе в гомогенных условиях. Его можно подразделить на две группы: термическое (автоокисление) и окисление, катализируемое солями металлов переменной валентности (Co, Mn и др.).

**Механизм образования продуктов окисления.** При окислении углеводородов образуется целый ряд молекулярных продуктов: гидропероксиды, спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и некоторые более сложные полифункциональные соединения. Промежуточными активными частицами являются радикалы со свободной валентностью на атоме углерода ( $\text{R}\cdot$ ) или на кислородных атомах ( $\text{ROO}\cdot$ ,  $\text{RCOOO}\cdot$ ).

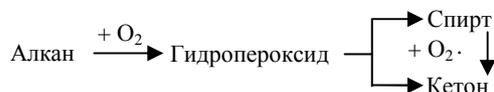
*Гидропероксиды* – это первичные молекулярные продукты окисления углеводородов. Звено цепи при их образовании:



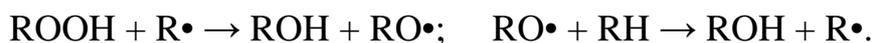
Гидропероксиды относятся к числу довольно нестабильных соединений, превращающихся при окислении в другие продукты. Поэтому их концентрация в реакционной массе невелика. Наиболее нестабильны первичные гидроперок-

сиды и, наоборот, относительно стабильны третичные гидропероксиды.

*Спирты и карбонильные соединения* являются вторичными продуктами окисления углеводородов. Спирты получают в значительном количестве только при окислении парафинов и нафтенов, но не из алкилароматических соединений. Эти продукты образуются при окислении через гидропероксид:



Гидропероксиды дают спирты и карбонильные соединения при разложении под действием повышенной температуры или катализаторов окисления. Это разложение может иметь молекулярный механизм, однако в развившемся процессе окисления продукты образуются главным образом цепным путём. При получении спиртов звено цепи таково:



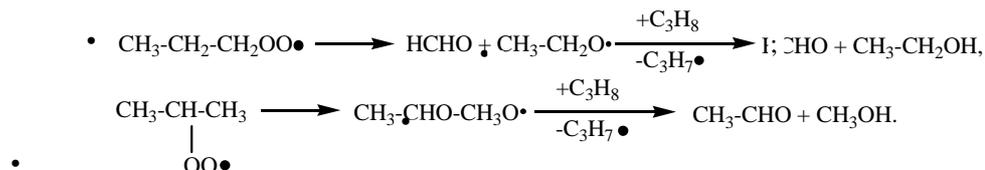
Кетоны образуются из вторичных гидропероксидов через стадию образования радикал-гидропероксидов:



Третичные гидропероксиды при цепном превращении дают кроме спирта с тем же числом углеродных атомов также спирт и кетон с меньшим числом атомов углерода за счёт деструкции С–С связи:

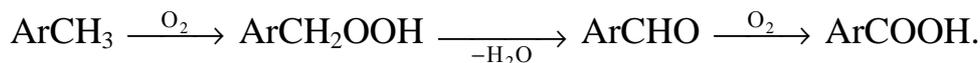


Рассмотренные механизмы реакций характерны главным образом для некаталитического окисления в жидкой фазе при умеренных температурах. При высокотемпературном окислении в газовой фазе происходит значительная деструкция по С–С связи с образованием спиртов и альдегидов:



*Карбоновые кислоты* образуются при окислении углеводородов с сохранением их углеродной цепи или с деструкцией по С–С-связи. Первое возможно лишь при превращениях первичных гидропероксидов и типично только для

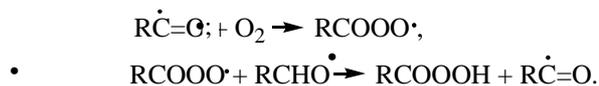
окисления метильных групп алкилароматических соединений через промежуточную стадию альдегидов:



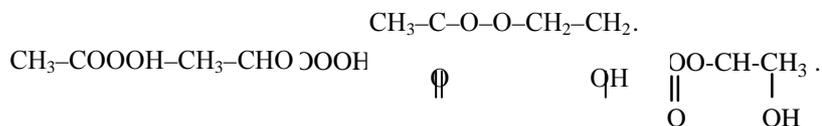
При окислении парафинов и нафтенных карбоновые кислоты образуются с деструкцией углеродной цепи. Непосредственными предшественниками кислот являются кетоны.

Низшие алифатические и ароматические кислоты при умеренных условиях стабильны к дальнейшему окислению.

*Альдегиды* являются наиболее легко окисляемыми соединениями, поэтому при окислении углеводородов в жидкой фазе они либо образуются в небольшом количестве, либо их вообще не удаётся обнаружить в продуктах реакции. При радикально-цепном окислении они дают промежуточные ацильный и пероксиацильный радикалы и пероксикислоту:



Пероксикислота (например, перуксусная) способна присоединяться к альдегидам с образованием пероксидного соединения, которое в случае окисления ацетальдегида называют ацетальдегидперацетатом (2-гидроксиэтилперацетат):

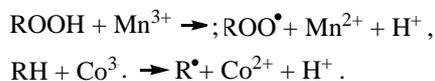


Равновесие этой реакции при низкой температуре значительно смещено вправо, и в этих условиях в отсутствие при малом количестве катализаторов перацетат становится конечным продуктом окисления. При нагревании в присутствии солей металлов переменной валентности перацетат быстро разлагается и даёт две молекулы карбоновой кислоты. В указанных условиях образование перацетата незначительно, и реакция сводится к окислению альдегида перуксусной кислотой:



Гомогенное радикально-цепное окисление состоит из стадий зарождения, продолжения, обрыва и вырожденного разветвления цепи. Первичное образование радикалов при окислении происходит при добавлении в смесь инициаторов (гидропероксиды и пероксиды, 2,2-азо-бис-изобутиронитрил в жидкой фазе;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{HBr}$  в газовой фазе), за счёт автоокисления органического вещества или при взаимодействии кислорода с катализатором.

В развившемся процессе окисления приобретают значение и другие источники радикалов, среди которых важное значение имеют реакции вырожденного разветвления цепи. Образование радикалов может происходить за счёт окисления гидропероксидов, альдегидов или даже углеводородов высшей валентной формой катализатора:



Обрыв цепи при газофазном окислении обычно протекает линейно при столкновении пероксидного радикала со стенкой.

Как и в других радикально-цепных процессах, обрыв цепи может происходить на ингибиторах (серосодержащие соединения, фенолы). При наличии в сырье подобных примесей появляется более или менее длительный индукционный период окисления, который сокращается при добавлении инициаторов или катализаторов. Во избежание торможения процесса к чистоте сырья, идущего на окисление, предъявляются повышенные требования.

Энергия активации при гомогенно-каталитическом окислении углеводородов в жидкой фазе составляет 50...84 кДж/моль по сравнению с 105...147 кДж/моль при термическом или инициированном окислении. При этом реакционная способность углеводородов разных классов изменяется в порядке, обычном для радикально-цепных реакций:



**Селективность окисления** зависит от развития параллельных и последовательных превращений при образовании целевых и побочных продуктов. В свою очередь, параллельные превращения могут быть обусловлены двумя факторами: реакциями по разным атомам углерода в молекуле исходного реагента или параллельным образованием веществ с разными функциональными группами. Первые реакции зависят от относительной реакционной способности разных атомов водорода при их атаке пероксидным или другим кислородсодержащим радикалом. В этом отношении радикально-цепное окисление отличается сравнительно высокой селективностью, зависящей от активности пероксидных радикалов. Реакционные способности атомов водорода у третичного, вторичного и первичного атома углерода относятся примерно как 100:10:1.

Параллельное образование веществ с разными функциональными группами (например, образование спиртов и кетонов из углеводородов, карбоновых кислот и ангидридов из альдегидов) нередко можно регулировать, подбирая соответствующие параметры процесса.

Главным способом снижения роли побочных реакций является регулирование степени конверсии. В этом отношении все процессы радикально-цепного окисления подразделяются на две группы:

1) процессы, протекающие с целевым получением веществ, устойчивых к дальнейшему окислению (низшие алифатические и ароматические кислоты),

когда степень конверсии не играет существенной роли для селективности, хотя и может влиять на другие показатели (замедлять реакцию, способствовать осаждению катализатора). В этом случае степень конверсии может быть разной (вплоть до 95...99 %), а промежуточное вещество можно возвращать на окисление вместе с непревращённым реагентом;

2) процессы, направленные на целевой синтез промежуточных веществ, склонных к дальнейшему разложению или окислению (получение гидропероксидов, спиртов, кетонов, высших карбоновых кислот), когда степень конверсии играет очень важную роль и её ограничивают величиной 5...30 %. В этом случае существенны затраты на регенерацию и рециркуляцию непревращённого реагента.

Большое влияние на селективность оказывает температура, что обусловлено разной энергией активации тех или иных стадий процесса. Энергия активации побочных реакций обычно выше, поэтому роль последних растёт с увеличением температуры, а селективность падает. В результате каждый процесс имеет некоторую оптимальную температуру, определяемую достижением приемлемых скорости окисления и селективности. Повышение температуры может играть ещё одну отрицательную роль, состоящую в переводе процесса в диффузионную или близкую к ней область протекания реакции: процесс происходит в пограничной плёнке, промежуточные продукты не успевают продиффундировать в объём жидкости и переокисляются. Поэтому важную роль играет эффективная турбулизация реакционной смеси при барботировании газа-окислителя, способствующая переходу процесса в кинетическую область, развитию поверхности контакта фаз и интенсификации процесса. Следовательно, выбор условий окисления является сложной функцией многих химических и технологических факторов.

**Реакторы для процессов жидкофазного окисления.** Подавляющее число процессов окисления осуществляют в жидкой фазе путём барботирования воздуха (реже – технического кислорода) через исходный органический реагент, в котором постепенно накапливаются продукты реакции. Давление подбирают главным образом с целью поддержания реакционной массы в жидком состоянии.

В качестве промышленных реакторов наибольшее применение получили барботажные колонны высотой до 10...15 м и диаметром до 2...3 м; их в некоторых случаях секционируют горизонтальными ситчатыми или колпачковыми тарелками или соединяют в каскады. Поскольку карбоновые кислоты корродируют обычную сталь, для изготовления аппаратуры применяют алюминий, титан или некоторые легированные стали, стабильные к действию органических кислот.

Важным обстоятельством является способ отвода большого количества выделяющегося тепла. Имеются системы с внутренними теплообменниками, что усложняет конструкцию реактора. Более предпочтительны реакторы с выносными теплообменниками и циркуляцией жидкости через них. Ещё выгоднее отводить тепло за счёт испарения исходного углеводорода или растворителя, которые конденсируют из отходящего газа в обратном конденсаторе и воз-

вращают в реактор. В установках, работающих при температурах выше 150 °С, за счёт реакционного тепла вырабатывают пар.

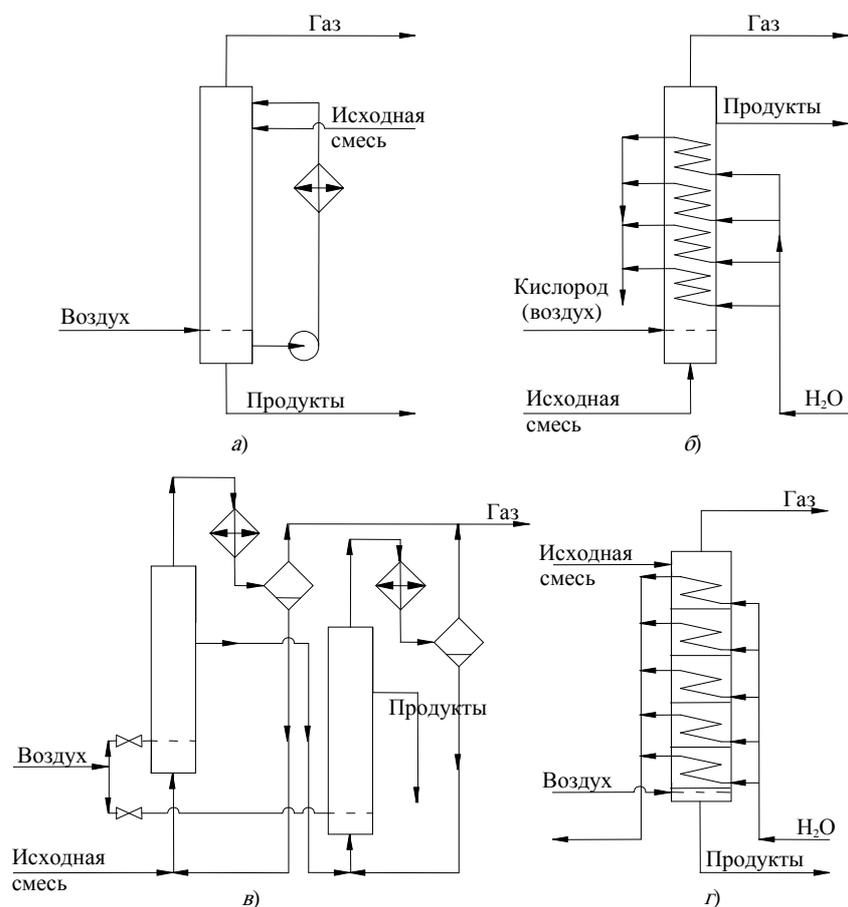
Типичный периодический реактор окисления с выносным охлаждением за счёт циркуляции жидкости через водяной холодильник изображён на рис. 1, *а*. Циркуляцию можно осуществлять и в противоположном направлении, в том числе естественным путём – за счёт различия плотностей жидкости в колонне и в циркуляционном контуре. Исходный реагент загружают в аппарат по окончании предыдущей операции, подогревают до нужной температуры (в это время вместо воды в холодильник поступает пар) и начинают подавать воздух. Распределительным устройством для него обычно служат перфорированная труба, ситчатая или решетчатая тарелка.

Непрерывное проведение процесса в единичной барботажной колонне возможно при целевом получении продуктов, стойких к дальнейшему окислению (уксусная кислота, ароматические кислоты). В этом случае окисляемое вещество и воздух подают в низ реактора (прямоток), а продукты отбирают сверху (рис. 1, *б*).

Селективность процесса сильно зависит от степени конверсии исходного реагента, единичная барботажная колонна становится невыгодной для непрерывного процесса из-за сильного перемешивания жидкости. Каскад барботажных колонн изображён на рис. 1, *в*: жидкая реакционная масса последовательно перетекает из колонны в колонну, а воздух подают отдельно в каждую. Здесь изображён способ теплоотвода за счёт испарения углеводорода или растворителя. Их пары конденсируются в обратных конденсаторах, находящихся над каждой колонной, и конденсат стекает в реактор.

На рисунке 1, *г* показан ещё один тип непрерывно действующего реактора окисления – тарельчатая колонна. В ней жидкость перетекает сверху вниз с одной тарелки на другую, а воздух движется противотоком – снизу вверх. Для охлаждения в змеевики, помещённые в слои жидкости на каждой тарелке, пропускают воду. Возможно и выносное охлаждение, когда жидкость с каждой тарелки циркулирует через отдельный холодильник.

Во всех реакторах периодического и непрерывного действия режим окисления регулируют, изменяя скорость подачи газа-окислителя и исходного органического реагента. Температуру замеряют обычно в нескольких точках по высоте реактора; реакционную массу периодически анализируют.



**Рис. 1. Реакционные узлы для жидкофазного окисления молекулярным кислородом:**

- а* – колонный реактор периодического действия с выносным охлаждением;
- б* – колонный реактор непрерывного действия с внутренним охлаждением;
- в* – каскад колонн с охлаждением за счёт испарения; *г* – тарельчатая колонна

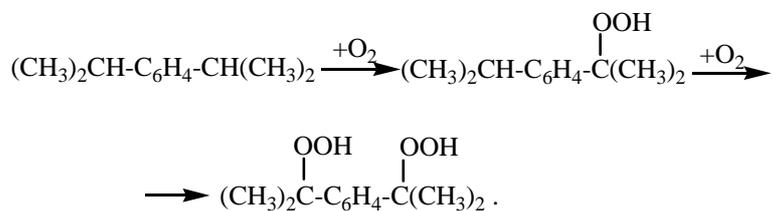
При жидкофазном окислении необходимо исключить образование взрывоопасных смесей в местах, где имеется сплошная газовая фаза (т.е. в верхней части барботажных колонн и в пространстве над каждой тарелкой в реакторе на рис. 1, *г*). Это достигается высокой степенью конверсии кислорода в совокупности с выбором давления в зависимости от летучести исходного органического вещества. Иногда в пространство над жидкостью предусмотрена подача азота.

## 2.2. Окисление углеводородов в гидропероксиды

**Получение гидропероксидов.** В промышленности в наиболее крупных масштабах получают гидропероксид изопропилбензола (кумола), в менее значительных – гидропероксиды *м*- и *п*-цимола (изопропилтолуола) и *м*- и *п*-диизопропилбензола. При окислении углеводородов гидропероксиды образуются по рассмотренному ранее радикально-цепному механизму. Ингибиторы (фенол, олефины, серосодержащие соединения) сильно тормозят процесс, поэтому исходные углеводороды должны быть тщательно очищены от нежела-

тельных примесей.

При получении гидропероксидов всегда образуются побочные продукты, главным образом спирты и, в меньшем количестве, кетоны. При окислении *m*- или *l*-диизопропилбензолов последовательно получают моно- и дигидропероксиды:



Повышению селективности по гидропероксиду способствует главным образом снижение температуры и степени конверсии; эти параметры поддерживают на оптимальном уровне, зависящем от экономических факторов. При окислении алкилароматических углеводородов поддерживают температуру 100...120 °С, а при окислении изобутана 120...150 °С. Полезно снижать температуру по мере накопления гидропероксида, чтобы замедлить скорость его разложения, чтобы избежать последовательных превращений гидропероксида, ограничивают степень конверсии в пределах от 30 % (при окислении кумола) до 10 % (для этилбензола).

Для получения алкилароматических гидропероксидов большей частью используют реакторы типа тарельчатой колонны (см. рис. 1, *г*) или каскад окислительных колонн, как показано на рис. 1, *в*. Окисление ведут воздухом под давлением от 0,3...0,5 МПа для изопропилбензола до 5...8 МПа для изобутана.

Другой способ окисления состоит в проведении процесса в водно-углеводородной смеси с добавкой Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; окисление ведут в каскаде барботажных реакторов, отводя тепло за счёт испарения воды. Добавление небольших количеств Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (или NaOH) полезно и при окислении первым способом. Роль щелочей состоит в нейтрализации побочно образующейся муравьиной кислоты, что предотвращает кислотное разложение гидропероксида (с образованием фенолов) и дегидратацию карбинолов (с образованием гомологов стирола). Гомологи стирола, как и фенолы, являются ингибиторами окисления.

Полученный раствор гидропероксида и побочных продуктов в исходном углеводороде обычно «укрепляют» или концентрируют путём отгонки углеводорода. При получении алкилароматических гидропероксидов для этого используют достаточно глубокий вакуум. Чтобы снизить время пребывания гидропероксида при повышенных температурах и уменьшить степень его разложения, рекомендуется отгонять углеводород в пленочных аппаратах.

## 2.3. Окисление парафинов

Кроме окисления изобутана и изопентана в гидропероксиды существует три направления окислительной переработки парафинов:

- 1) окисление в газовой фазе для получения низших спиртов и альдегидов;
- 2) термическое окисление в жидкой фазе в присутствии борной кислоты для синтеза высших вторичных спиртов;
- 3) каталитическое окисление в жидкой фазе для получения карбоновых кислот; этот процесс имеет наибольшее практическое значение.

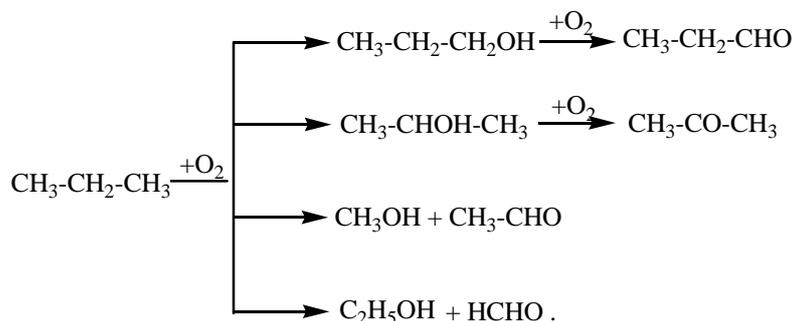
**Окисление низших парафинов в газовой фазе.** Способность низших парафинов к окислению зависит от длины цепи. В отсутствие катализаторов и при обычном давлении метан начинает окисляться при 420 °С, этан – при 285 °С, пропан – при 270 °С. С повышением давления начальная температура окисления снижается, например метан при 10 МПа реагирует с кислородом уже при 330 °С. Гомогенные инициаторы (оксиды азота, NBr), а также гетерогенные контакты позволяют ускорить процесс и осуществить его при более низкой температуре.

Окисление в газовой фазе может происходить с сохранением или с деструкцией углеродной цепи. Не удастся пока разработать промышленный процесс прямого окисления метана в формальдегид, что связано с относительной лёгкостью дальнейшего окисления и разложения формальдегида:



Поэтому удовлетворительная селективность по формальдегиду достигается только при очень малой степени окисления метана в условиях недостатка кислорода, что достижимо лишь при большой кратности циркуляции исходного углеводорода. Способ экономически невыгоден.

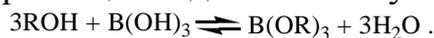
Газофазное окисление парафинов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> даёт смесь спиртов и карбонильных соединений, образовавшихся с сохранением или с деструкцией углеродной цепи:



Количество продуктов деструкции растёт с повышением температуры, составляя, например, для пропана 76 и 98 % соответственно при 250 и 373 °С.

**Окисление n-парафинов в спирты.** Окисление ведут без катализаторов, но в присутствии 4...5 % борной кислоты при 165...170 °С в барботажном аппарате, используя воздух, обеднённый кислородом [3...4,5 % (об.) O<sub>2</sub>]. Эти условия способствуют преимущественному образованию спиртов, причём кислота свя-

зывает их в эфиры, не подвергающиеся дальнейшему окислению:



Эфиры отделяют и гидролизуют водой, а борную кислоту возвращают на окисление.

Полученные спирты, образующиеся без деструкции углеродной цепи, являются преимущественно вторичными и содержат примеси гликолей и кетоспиртов.

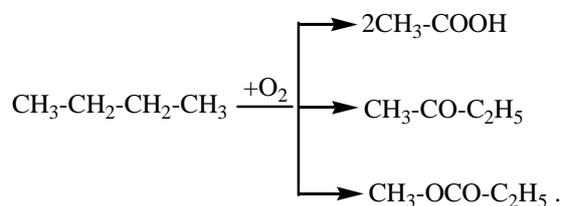
**Окисление парафинов в карбоновые кислоты.** Этот путь окисления парафинов всегда связан с деструкцией углерод-углеродных связей. Процесс протекает в жидкой фазе – термически или в присутствии катализатора при температуре от 105...120 до 170...200 °С. Имеются два направления:

– окисление низших парафинов ( $\text{C}_4$ – $\text{C}_8$ ) преимущественно в уксусную кислоту;

– окисление твёрдого парафина в так называемые синтетические жирные кислоты (СЖК) с прямой цепью углеродных атомов  $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{20}$ , являющиеся сырьём для синтеза ПАВ.

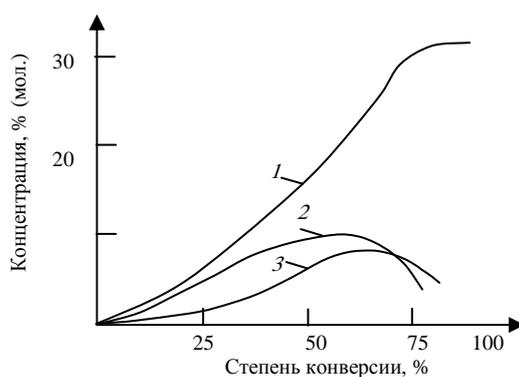
1) *Окисление парафинов  $\text{C}_4$ – $\text{C}_8$ .*

Деструкция цепи при окислении *n*-парафинов происходит преимущественно по связям между вторичными углеродными атомами. Поэтому из *n*-бутана образуется главным образом уксусная кислота, а в качестве побочных веществ – метилэтилкетон и этилацетат:



Кривые зависимости концентраций этих веществ в реакционной массе от степени конверсии *n*-бутана при 145 °С приведены на рис. 2 (такой их вид типичен и для жидкофазного окисления других парафинов). Из рисунка видно, что концентрация кетона проходит через максимум, что свидетельствует о способности кетона к дальнейшему окислению в кислоту. На кривой накопления этилацетат также имеет максимум, но сдвинутый вправо больше, чем для кетона. Кроме того, обнаружено более десяти других побочных продуктов окисления: спиртов, карбонильных соединений, сложных эфиров.

Окисление *n*-бутана проводят воздухом в растворе уксусной кислоты при 160...190 °С и 6 МПа без катализатора или в присутствии солей кобальта или марганца. Главной трудностью в реализации этого процесса является сложность разделения многокомпонентной смеси образующихся продуктов.



**Рис. 2. Зависимость накопления продуктов жидкофазного окисления *n*-бутана от степени конверсии:**

1 –  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 2 –  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ; 3 –  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

Шире применяется способ окисления более дешёвой, чем *n*-бутан, легкой фракции прямогонного бензина ( $\text{C}_5\text{--C}_8$ ). Она содержит смесь *n*- и изопарафинов, что осложняет реакцию и состав продуктов.

Окисление бензина проводят термически или с катализатором при 170...200 °С и 5 МПа. Поскольку целевые продукты стабильны к дальнейшему окислению, реактором служит простая барботажная колонна, причём выделяющееся тепло отводят за счёт испарения бензина.

2) *Окисление твёрдого парафина.* Из-за большой длины цепи в этом случае получают очень сложные смеси продуктов. Атака молекулы углеводорода осуществляется с равной вероятностью по любому из вторичных атомов углерода, и разрыв цепи происходит по любой С–С связи. Образуются недоокисленные продукты – кетоны и спирты разного строения. Особенностью высших карбоновых кислот является их способность к дальнейшему окислению. Наличие побочных продуктов ухудшает качество целевых кислот, заставляя ограничивать степень конверсии исходного парафина и температуру процесса.

При окислении парафина, состоящего из углеводородов со средним числом атомов С около 30, выход карбоновых кислот достигает 80 %. Образующаяся смесь кислот различной молекулярной массы имеет следующий состав (в %):

$\text{C}_1\text{--C}_4$	5...10	$\text{C}_{10}\text{--C}_{16}$	25...28
$\text{C}_5\text{--C}_6$	3...5	$\text{C}_{17}\text{--C}_{20}$	15...20
$\text{C}_7\text{--C}_9$	8...10	$> \text{C}_{20}$	20...25

Для мыловарения используют фракцию  $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$ , в том числе фракцию  $\text{C}_{10}\text{--C}_{15}$  для туалетного мыла и фракцию  $\text{C}_{17}\text{--C}_{20}$  для хозяйственного мыла. Не растворимые в воде кислоты ( $\text{C}_7\text{--C}_9$ ) применяют для получения соответствующих спиртов (методом гидрирования), а также для производства пластификаторов и смазочных масел (в виде сложных эфиров с многоатомными спиртами). Низшие водорастворимые кислоты ( $\text{C}_1\text{--C}_4$ ) не используются и теряются с промыв-

ными водами. Высшие кислоты ( $>C_{20}$ ) частично применяют для приготовления хозяйственного мыла. В остатке от перегонки содержатся, кроме того, дикарбоновые кислоты.

Окисление парафина можно провести при  $150...170\text{ }^{\circ}\text{C}$  без катализаторов, но при этом получаются кислоты низкого качества. Более селективно процесс идёт в присутствии катализаторов, добавляемых к парафину в виде водных растворов перманганата калия, некоторых солей марганца или пероксида марганца. Перечисленные вещества не растворимы в парафине, поэтому вначале (в течение 2 ч) поддерживают температуру  $125...130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , чтобы завершить формирование гомогенного катализатора (марганцевые соли высших карбоновых кислот). Активность катализатора повышается, когда он содержит гидроксид натрия или (особенно) гидроксид калия или соли этих металлов с органической кислотой. Оптимальным является отношение  $\text{Mn}^{2+} : \text{K}^+ \approx 1 : 1$ .

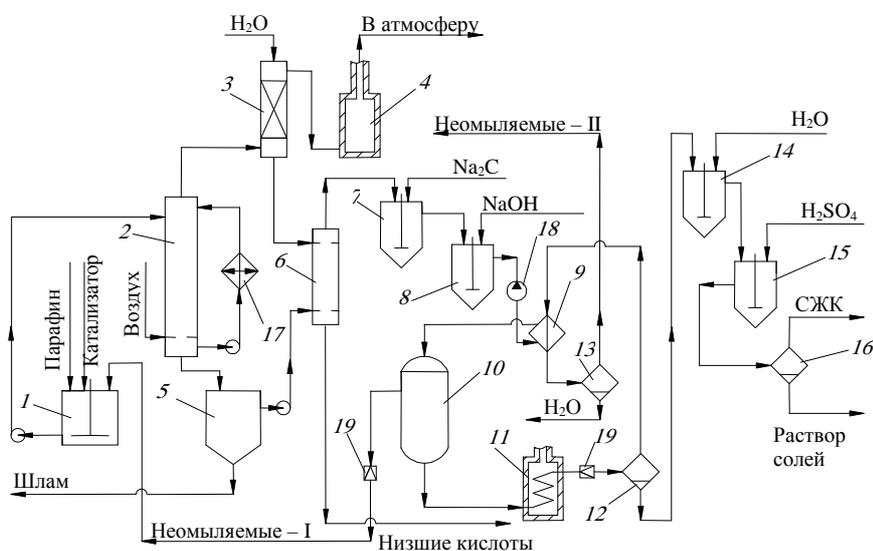
Скорость жидкофазного окисления парафина зависит от многих факторов: от концентрации катализатора, температуры, парциального давления кислорода, линейной скорости газа-окислителя и даже от размера отверстий через которые газ барботирует в реакционную массу. В промышленности концентрацию катализатора ограничивают величиной  $0,2...0,3\%$  (масс.)  $\text{KMnO}_4$ . При повышении температуры скорость процесса возрастает. С ростом температуры возможен переход реакции в диффузионную область, вследствие чего большое значение приобретает гидродинамический режим в реакторе. Перечисленные факторы влияют не только на скорость реакции, но и на состав образующихся веществ, на выход и качество целевой фракции высших кислот.

С учётом всех этих факторов был разработан процесс жидкофазного каталитического окисления парафина со следующими показателями: степень конверсии парафина не более  $30 - 35\%$ ; в начале процесса, когда карбоновые кислоты только начинают накапливаться, поддерживают температуру  $125...130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем её снижают до  $105...110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; окисление проводят при атмосферном давлении, вводя воздух в реакционную барботажную колонну через распределительные устройства с большим числом довольно мелких отверстий ( $1-2\text{ мм}$ ). Применение более чем двукратного избытка воздуха способствует интенсивной турбулизации реакционной массы. При этих условиях и с указанными ранее количествами марганцевого катализатора окисление парафина ведут в течение  $15 - 20\text{ ч}$ .

Схема процесса изображена на рис. 3. Свежий парафин и продукт со стадии разделения (так называемые «неомыляемые-1») в отношении  $1:2$ , а также катализатор смешивают в аппарате 1. Шихту подают на окисление в колонну 2, работающую периодически. Она выполнена из алюминия или легированной стали, имеет рубашку для подогрева или охлаждения, выносной холодильник для отвода тепла и распределительное устройство для ввода воздуха. Газ с верха колонны промывают водой в колонне 3 для поглощения низших кислот, очищают от примесей дожиганием в печи 4 и выбрасывают в атмосферу.

Оксидат после завершения реакции и охлаждения до  $80...90\text{ }^{\circ}\text{C}$  спускают в отстойник 5, где отделяют катализаторный шлам, из которого регенерируют ка-

тализатор. В колонне *б* водой, стекающей из колонны *3*, отмывают оксидат от низших, водорастворимых кислот. Затем его обрабатывают водным раствором соды в омылителе *7*, переводя свободные кислоты в соли, и водным раствором щелочи в омылителе *8*, где происходит гидролиз сложных эфиров и лактонов.



**Рис. 3. Технологическая схема окисления твёрдого парафина:**

- 1* – смеситель; *2* – окислительная колонна; *3, 6* – промывные колонны;  
*4* – печь дожигания; *5* – отстойник; *7, 8* – омылители; *9* – теплообменник;  
*10* – автоклав; *11* – трубчатая печь; *12, 13, 16* – сепараторы;  
*14, 15* – аппараты с мешалками; *17* – холодильник; *18* – насос;  
*19* – редукционные клапаны

Омыление трудногидролизуемых веществ завершается под давлением 2 МПа в теплообменнике *9* и автоклаве *10* при 180 °С. В автоклаве отделяют водный раствор солей карбоновых кислот от «неомыляемых-I», которые возвращают на приготовление исходной шихты. Однако мыло из автоклава *10* ещё содержит «неомыляемые»; их приходится отгонять при высокой температуре, способствующей улучшению качества кислот. Для этого нагревают мыло в трубчатой печи *11* до 320...340 °С и дросселируют смесь, отделяя пары летучих веществ в сепараторе *12*. После конденсации паров в теплообменнике *9* разделяют конденсат в сепараторе *13* на водную и органическую фазу; последняя представляет собой так называемые «неомыляемые-II». Их возвращают на окисление или выделяют из них спирты.

Мыло из сепаратора *12* растворяют в воде в смесителе *14*, обрабатывают серной кислотой в аппарате *15* и отделяют раствор солей в сепараторе *16* от свободных кислот. Последние перегоняют в нескольких кубах с дефлегмирующими колонками (на схеме не показано) при 1,33 Па, отбирая фракции кислот C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>-C<sub>20</sub>. Остаток представляет собой смесь кислот >C<sub>20</sub> и дикарбоновые кислоты.

Рассмотренный процесс окисления твёрдого парафина в высшие жирные кислоты имеет существенные недостатки, состоящие в малой производительности, периодичности и образовании большого количества побочных продуктов. Усовершенствование процесса идёт по линии его интенсификации, разработки непрерывных схем и изыскания возможности максимального использования отходов (низшие карбоновые кислоты, дикарбоновые кислоты и др.).

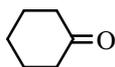
## 2.4. Окисление нафтенов и их производных

Окисление нафтенов (циклоалканов) имеет много сходства с окислением парафинов.

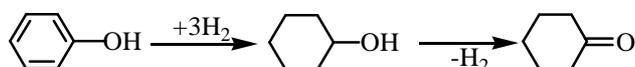
Главное практическое значение этого процесса состоит в получении соответствующих кетонов (циклоалканонов) с размером цикла  $C_5$ – $C_{12}$  и дикарбоновых кислот с 5 – 12 углеродными атомами. Они являются исходными веществами для получения полиамидов и полиамидных волокон (капрон, найлон).

Кроме того, дикарбоновые кислоты служат для синтеза ценных пластификаторов – их сложных эфиров со спиртами  $C_7$ – $C_9$ .

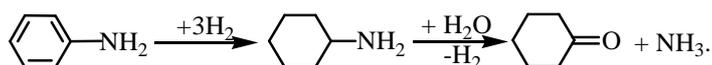
**Циклоалканоны и дикарбоновые кислоты.** Из циклоалканонов наибольшее практическое значение имеет *циклогексанон* (анон)



Это жидкость (т. кип.  $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ограниченно растворимая в воде. Применяется для производства капролактама и синтетического волокна капрон (найлон б), в качестве растворителя и заменителя камфоры. Главный способ получения циклогексанона состоит в окислении циклогексана; одновременно образующийся циклогексанол (анол) можно также превратить в кетон путём дегидрирования. На этом был основан первый из осуществлённых в промышленности способов синтеза циклогексанона – из фенола с предварительным гидрированием его в циклогексанол:

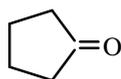


Существует другой метод синтеза циклогексанона – из анилина через циклогексиламин:



Окислением циклогексана получают также важнейшую из алифатических дикарбоновых кислот адипиновую –  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ . Она представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл.  $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), слабо растворимое в холодной воде.

Окислением циклопентана получают *циклопентанон*



и глутаровую кислоту  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ .

Окислением циклооктана получают *циклооктанон*



и *пробковую кислоту*  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ , а из циклододекана – *циклододеканон*, а также *додекандикарбоновую кислоту*  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ , которую иногда называют 1,10-декандикарбоновой кислотой.

#### ***Низшие дикарбоновые кислоты.***

*Янтарная кислота*  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  является побочным продуктом окисления парафинов  $\text{C}_5\text{--C}_8$ . Она получается побочно при производстве адипиновой кислоты.

*Щавелевая кислота*  $\text{HOOC-COOH}$  образуется при получении адипиновой кислоты. Кроме того, её получают окислением углеводов, этиленгликоля, этилена и целлюлозы, а также синтезом из оксида углерода:



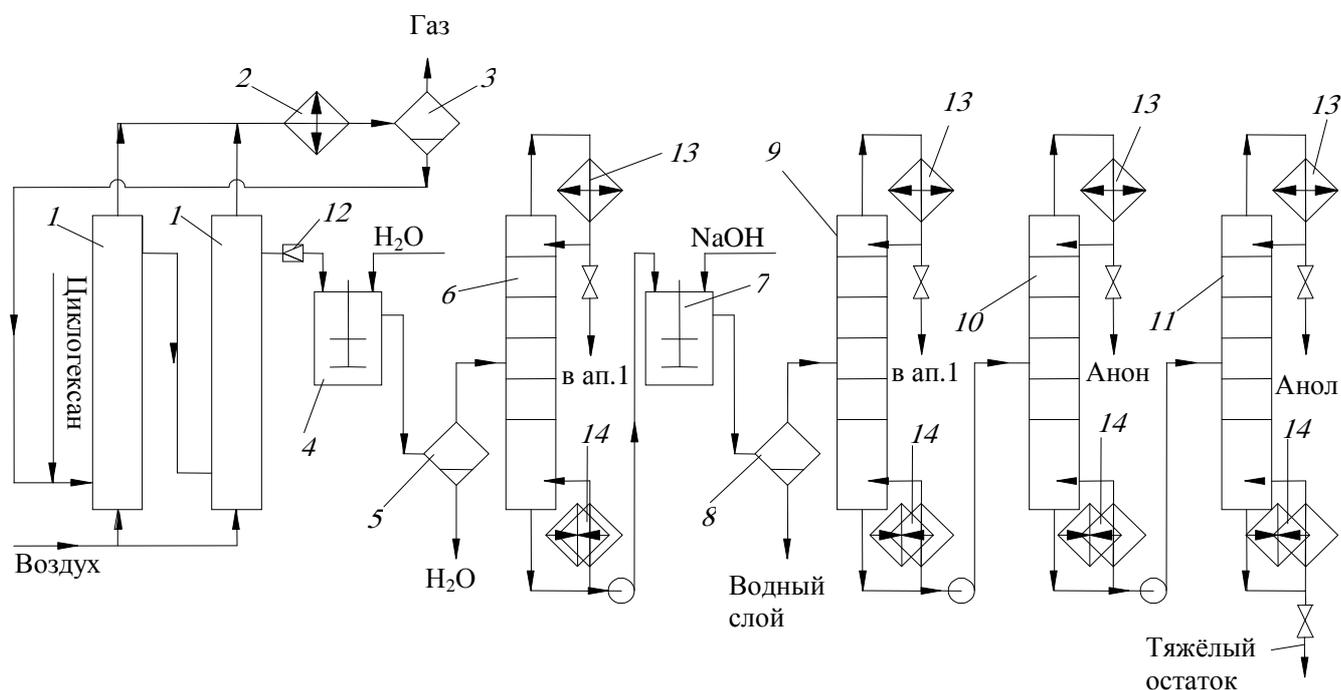
**Окисление нафтенов в спирты и кислоты.** Окисление нафтенов в смесь спирта и кетона можно осуществить воздухом в жидкой фазе при  $120\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  – термически или в присутствии катализаторов под давлением, обеспечивающим сохранение реакционной смеси в жидком состоянии. Обычное соотношение образующихся спирта и кетона составляет 2:3. Кроме них в продуктах реакции находятся гидропероксид, гликоли, кетоспирты, дикетоны, карбоновые кислоты, лактоны и сложные эфиры. Содержание гидропероксида растёт с увеличением размера цикла, при снижении температуры и концентрации катализатора.

**Каталитическое окисление** даёт лучшие результаты при окислении нафтенов  $\text{C}_5\text{--C}_6$ . Этим путём из циклогексана получают циклогексанол и циклогексанон. В качестве катализатора наиболее эффективны соли кобальта при  $120\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1\text{--}2\text{ МПа}$ . Селективность по смеси спирта и кетона очень сильно зависит от степени конверсии циклогексана, и последнюю приходится поддерживать на уровне  $4\text{--}5\%$ , чтобы получить в конечном счёте выход анола и анона  $80\%$ . По этой же причине окисление ведут в каскаде из 3–4 барботажных колонн.

Упрощённая схема процесса изображена на рис. 4. Окисление ведут в каскаде барботажных колонн *1* с последовательным перетоком жидкости и пода-

чей воздуха в каждую колонну. Тепло реакции снимается за счёт испарения избыточного циклогексана, который конденсируется в общем для всех колонн холодильнике *2*, отделяется от газа в сепараторе *3* и поступает в линию оборотного циклогексана. Оксидат из последней колонны промывают водой (для выделения низших кислот) в смесителе *4* и отделяют от водного слоя в сепараторе *5*. Затем из оксидата в колонне *6* отгоняют основную массу циклогексана, оставляя в кубе такое его количество, чтобы концентрация гидропероксида не превысила безопасного уровня (3...4 %). Кубовую жидкость обрабатывают затем при нагревании в каскаде аппаратов *7* с мешалками (на рисунке изображен один) водным раствором щёлочи. При этом происходит омыление сложных эфиров и лактонов, а также разложение гидропероксида. Органический слой отделяют от водного в сепараторе *8* и отгоняют от него циклогексан в колонне *9*. Циклогексан из колонн *6* и *9* и из сепаратора *3* возвращают на окисление.

Кубовая жидкость колонны *9* содержит циклогексанол, циклогексанон и нейтральные побочные продукты. Из них в колонне *10* отгоняют циклогексанон, а в колонне *11* циклогексанол, если целевым продуктом является только циклогексанон, необходимо дополнить схему установкой дегидрирования циклогексанола.



**Рис. 4. Технологическая схема окисления циклогексана в смесь анола и аннона:**

*1* – окислительная колонна; *2* – холодильник; *3*, *5*, *8* – сепараторы; *4*, *7* – смесители; *6*, *9*, *10*, *11* – ректификационные колонны; *12* – дроссельный вентиль; *13* – дефлегматор; *14* – кипятильник

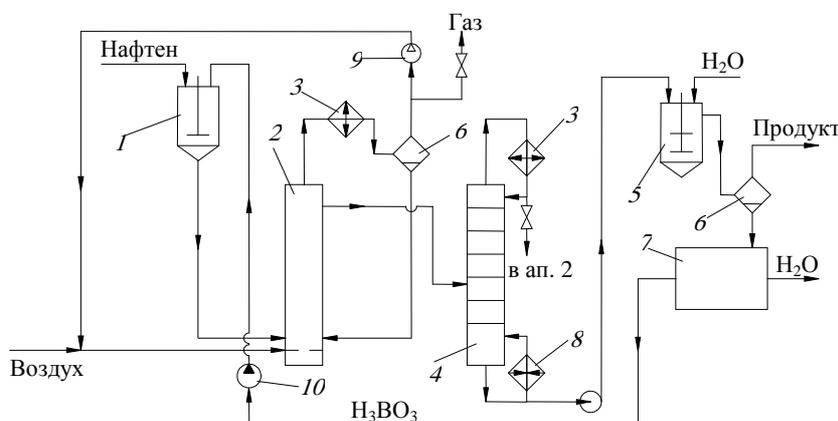
### **Термическое окисление циклоалканов в присутствии борной кислоты**

Описанный выше процесс каталитического окисления циклоалканов характеризуется малой селективностью даже при низкой степени конверсии сырья. Этот недостаток приобретает особенно важное значение при окислении циклоалканов  $C_8$  и  $C_{12}$ , когда каталитическое окисление идёт ещё менее селективно, а исходные углеводороды являются более дорогостоящими по сравнению с циклогексаном.

Более эффективным является другой способ – термическое окисление воздухом, обеднённым кислородом (до концентрации 3...4 %  $O_2$ ). Эти условия, аналогично окислению парафинов, способствуют преимущественному образованию спирта по сравнению с кетоном, если проводить процесс в присутствии борной кислоты, последняя связывает спирты в эфиры



которые дальше не окисляются. Этим путём в значительной степени предотвращается более глубокое окисление и даже при сравнительно большой степени конверсии достигается относительно высокая селективность. При таком способе окисления циклододекана при степени его конверсии 30...35 % селективность по смеси спирта и кетона достигает 90 %, причем соотношение спирта и кетона возрастает до 9:1.



**Рис. 5. Технологическая схема окисления циклододекана в присутствии борной кислоты:**

- 1 – смеситель; 2 – окислительная колонна; 3 – холодильник;
- 4 – ректификационная колонна; 5 – гидролизер; 6 – сепаратор;
- 7 – узел регенерации борной кислоты; 8 – кипятильник;
- 9 – циркуляционный компрессор; 10 – насос

Технологическая схема термического окисления циклододекана в присутствии борной кислоты изображена на рис. 5.

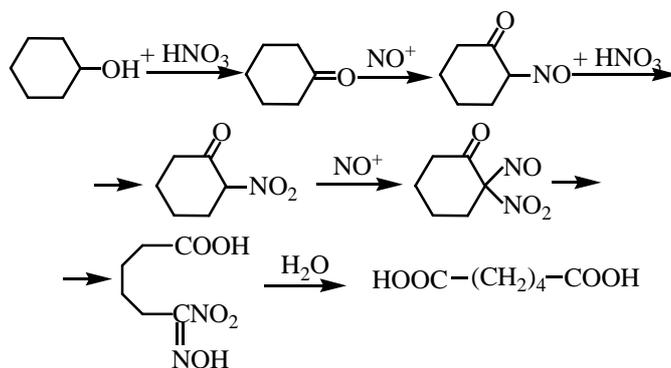
Борная кислота и циклододекан поступают в смеситель 1, где готовят суспензию

пензию этих веществ. Она стекает в колонну 2, в которой при 150...200 °С ведут окисление воздухом, обеднённым кислородом за счёт циркуляции части отходящего газа после холодильника 3. Оксидат поступает на отгонку непревращённого углеводорода в колонну 4, в кубе которой остаются эфиры борной кислоты, кетон и побочные продукты окисления. Их перекачивают в гидролизер 5, где при подаче воды и перемешивании происходит гидролиз эфиров борной кислоты. В сепараторе 6 отделяют органический слой от водного и направляют на ректификацию с выделением спирта, кетона и тяжёлого остатка. Водный слой подвергают переработке с целью регенерации  $H_3BO_3$  (на схеме не изображено): упаривают, кристаллизуют и отфильтровывают  $H_3BO_3$ , возвращая её в аппарат 1.

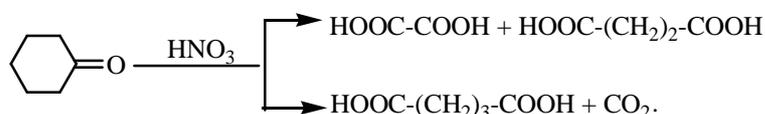
Недостатком этого процесса является наличие дополнительных установок по рециркуляции борной кислоты; она находится в твёрдом состоянии, и это затрудняет транспортирование потоков и непрерывное осуществление процесса.

**Получение дикарбоновых кислот.** При последовательном развитии реакций окисления циклоалканов выход дикарбоновых кислот всё более возрастает, и, казалось бы, этим путём кислоты можно получать прямым одностадийным окислением циклоалканов. В действительности из-за образования многих побочных продуктов и за счёт сгорания в  $CO_2$  селективность окисления по целевой дикарбоновой кислоте не превышает 40...50 %. По этой причине в промышленности был реализован двухстадийный процесс – первоначальное окисление циклоалкана воздухом в смесь спирта и кетона и последующее их окисление азотной кислотой в дикарбоновую кислоту.

**Вторая стадия двухстадийного окисления** является одним из важнейших примеров использования азотной кислоты в качестве окислителя; оптимальная концентрация кислоты для этого случая составляет 40...60 %. Спирт вначале окисляется в кетон, а далее происходит нитрозирование, перегруппировка нитрозосоединений в оксимы, гидролиз последних в кетосоединения и т.д. Считается, что адипиновая кислота образуется из циклогексанола через следующие промежуточные стадии:



В результате побочных реакций образуются щавелевая, янтарная и глутаровая кислоты



а за счёт отщепления  $CO$  или  $CO_2$  на одной из промежуточных стадий получа-

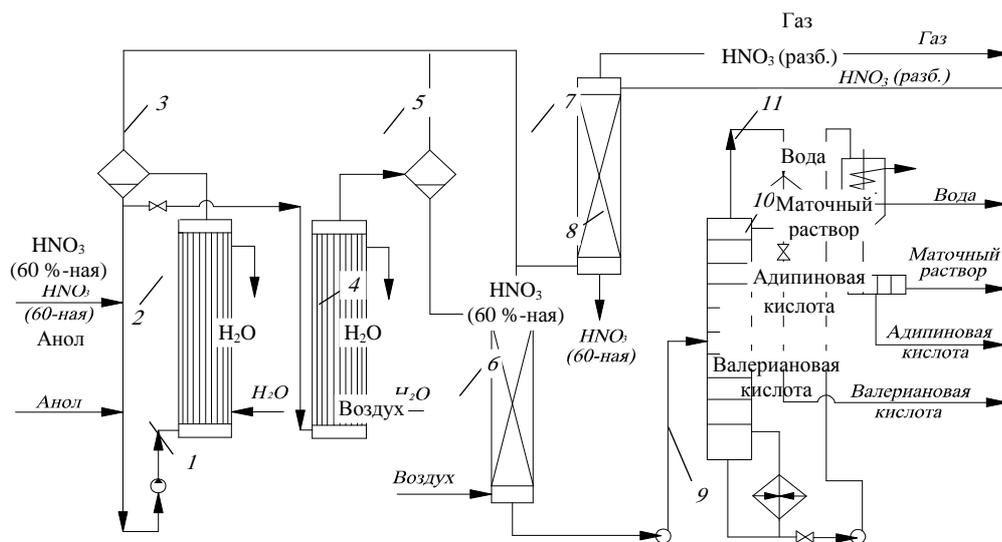
ется монокарбоновая (валериановая) кислота  $C_4H_9COOH$ .

Выход адипиновой кислоты повышается, когда окисление осуществляют в двухтемпературном режиме: при  $60...80\text{ }^\circ\text{C}$  на первой стадии и при  $100...120\text{ }^\circ\text{C}$  на второй (это объясняется тем, что образование промежуточных продуктов синтеза адипиновой кислоты протекает с более низкой энергией активации, чем для промежуточных стадий получения побочных веществ, в то время как для гидролиза этих веществ в адипиновую кислоту требуется повышенная температура). Положительно влияет также медьванадиевый катализатор, добавляемый в виде оксида меди и метаванадата аммония. Медь связывает оксиды азота в комплексы, а ванадиевые соединения ускоряют целевую реакцию и повышают выход адипиновой кислоты до  $90...95\%$ .

Такой двухтемпературный процесс осуществляют в двух последовательных реакторах, работающих при разных температурах. При этом первый выполнен в виде аппарата смешения или проточно-циркуляционной установки, так как реакция очень экзотермична и прямой контакт циклогексанола с  $HNO_3$  (60 %) может привести к взрыву. Экономичность процесса во многом зависит от утилизации выделяющихся оксидов азота, которые превращают в азотную кислоту, сводя её расход к минимуму, чтобы улучшить условия абсорбции оксидов азота, ведут окисление при повышенном давлении ( $0,3...0,5\text{ МПа}$ ).

Технологическая схема производства адипиновой кислоты из циклогексанола изображена на рис. 6. Анол и азотную кислоту (60 %) в двукратном количестве по отношению к стехиометрическому и с добавкой медьванадиевого катализатора подают на всасывающую линию насоса 1, где они разбавляются большим объёмом циркулирующего оксидата, и затем - в трубчатый реактор 2, охлаждаемый водой.

Здесь при  $60...80\text{ }^\circ\text{C}$  и  $0,3...0,5\text{ МПа}$  происходит основная часть превращений. Оксидат первой стадии выходит с верха реактора 2 и освобождается



**Рис. 6. Технологическая схема окисления циклогексанола в адипиновую кислоту:**

1 – насос; 2, 4 – реакторы; 3, 5 – сепараторы; 6, 7 – скрубберы; 8 – вакуум-ректификационная колонна; 9 – кристаллизатор; 10 – центрифуга; 11 – дефлегматор

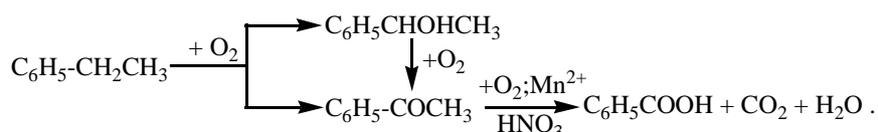
в сепараторе 3 от образовавшихся оксидов азота, после чего большую его часть подают на рециркуляцию, а меньшую направляют в реактор 4 второй ступени окисления. Оксидат второй ступени отделяют от оксидов азота в сепараторе 5 и затем дополнительно отдувают их воздухом в скруббере 6. Отдувочный газ вместе с оксидами азота после сепараторов 3 и 5 поступает в скруббер 7, орошаемый слабой азотной кислотой, которая «укрепляется» до необходимой для окисления концентрации (60 %). Газ после этого скруббера подвергают санитарной очистке и сбрасывают в атмосферу.

Оксидат из скруббера 6 направляют в вакуум-ректификационную колонну 8, где отгоняется валериановая кислота. Кубовую жидкость колонны 8 охлаждают в кристаллизаторе 9, выпавшие кристаллы адипиновой кислоты отделяют от маточного раствора на центрифуге 10. Адипиновую кислоту подвергают дополнительной очистке перекристаллизацией.

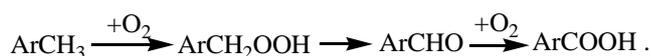
Маточный раствор представляет собой смесь щавелевой, янтарной, глутаровой и части адипиновой кислоты, растворенных в слабой азотной кислоте. Разработан ряд способов его переработки с целью регенерации азотной и дикарбоновых кислот.

## 2.5. Окисление метилбензолов в ароматические кислоты

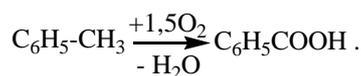
Ранее уже встречалось окисление этил- и изопропилбензола в соответствующие гидропероксиды, если процесс катализируют солями металлов переменной валентности, продуктами окисления этих алкилбензолов молекулярным кислородом являются спирты и ацетофенон, а карбоновые кислоты получаются лишь при катализе солями марганца или при окислении азотной кислотой:



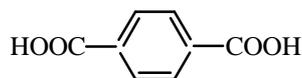
Для синтеза ароматических кислот наиболее подходят метильные производные бензола, радикально-цепное окисление которых протекает через стадии образования первичного гидропероксида и альдегида:



**Ароматические кислоты, получаемые методом жидкофазного окисления.** Бензойная кислота  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (кристаллическое вещество;  $t_{\text{пл}} = 122 \text{ }^\circ\text{C}$ ) может быть получена окислением различных моноалкилбензолов, но практически используют наиболее доступный из них толуол:

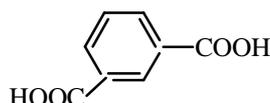


*Терефталевая кислота*



тоже является кристаллическим веществом. По сравнению с бензойной и изомерными ей дикарбоновыми кислотами, она наименее растворима в воде и органических жидкостях.

*Изофталевая (m-бензолдикарбоновая) кислота*

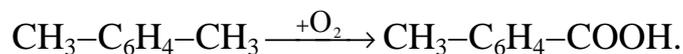


применяется для производства полиэфиров.

Важное значение имеют ароматические поликарбоновые кислоты, которые являются исходными веществами для производства термостойких полимеров.

**Окисление метилбензолов в среде исходных веществ.** Для ароматических соединений применяют традиционный метод окисления в жидкой фазе исходных веществ; наиболее эффективными катализаторами для этого являются растворимые соли кобальта. Окисление осуществляют воздухом под давлением, необходимым для поддержания смеси в жидком состоянии. Ароматические кислоты стабильны к дальнейшему окислению, поэтому реактором для непрерывного окисления может служить простая барботажная колонна с тем или иным способом отвода реакционного тепла.

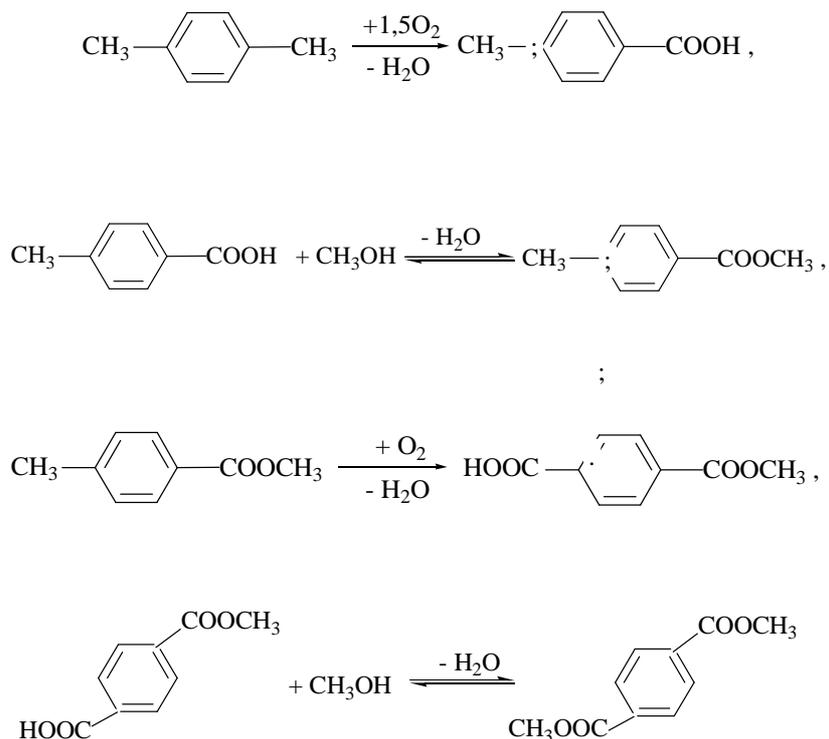
Толуол окисляется в бензойную кислоту достаточно просто и в мягких условиях (при 100...150 °С и небольшом давлении), окисление ксилолов и вообще полиметилбензолов молекулярным кислородом в присутствии солевых катализаторов обычно завершается образованием лишь монокарбоновой кислоты. Так, из *п*-ксилола получается *п*-толуиловая кислота, из *м*-ксилола – *м*-толуиловая и т.д.:



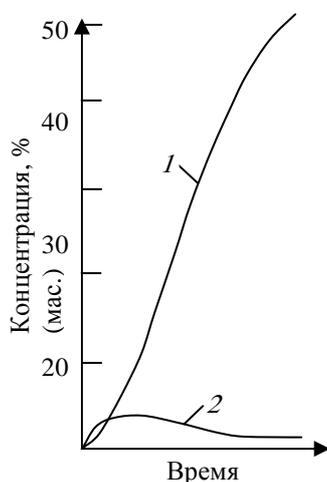
Это объясняется тем, что карбоксильная группа толуиловой кислоты сильно дезактивирует метильную группу, препятствуя её окислению. В более жёстких условиях (260...280 °С и ≈ 7 МПа) можно окислить и вторую метильную группу, но выход дикарбоновой кислоты составит всего 40...60 %.

Перевод карбоксильной группы в сложноэфирную снимает дезактивирующее действие карбоксильной группы. На этой основе разработан четырехстадийный процесс получения диметилтерефталата, состоящий в окислении *п*-ксилола в *п*-толуиловую кислоту, этерификации последней метиловым спиртом, окислении эфира *п*-толуиловой кислоты в моноэфир терефталевой кислоты

и его этерификации в диметилтерефталат:



Типичные кривые накопления продуктов реакции при окислении метильных групп алкилароматических соединений изображены на рис. 7.



**Рис. 7. Зависимость накопления продуктов окисления толуола от степени конверсии:**

1 – бензойная кислота; 2 – бензальдегид

Концентрация альдегида проходит через максимум. При степени конверсии углеводорода 50...60 % наблюдается торможение окисления, связанное не только с уменьшением концентрации углеводорода, но и с влиянием образующихся продуктов. Чем выше температура, тем больше степень превращения, при которой начинается торможение. Этим определяется оптимальная степень кон-

версии при жидкофазном окислении боковых цепей алкилароматических соединений. После отделения кислоты непревращенный углеводород и промежуточные продукты снова возвращают на окисление.

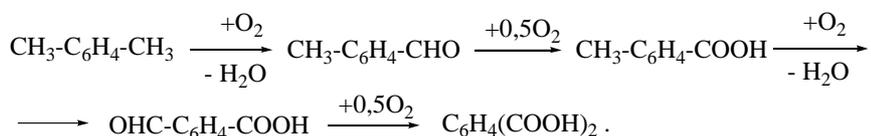
Катализатор в виде растворимой в углеводороде соли металла используют в количестве 0,05...0,2 %. Температура, необходимая для достижения высокой скорости окисления, обычно находится в пределах 120...200 °С, причём её выбор иногда обусловлен растворимостью кислоты в реакционной массе. В случае окисления воздухом при 120...200 °С для сохранения реакционной массы в жидком состоянии и уменьшения её уноса требуется повышенное давление (обычно от 0,2 до 1...2,0 МПа). Тогда часть выделяющегося тепла отводится за счёт испарения образующейся воды и углеводорода (концентрация углеводорода в газовой фазе не должна находиться в пределах взрываемости).

Выход ароматических кислот обычно составляет 90 %, иногда достигает 95...97%. Побочными продуктами более глубокого окисления метильных групп алкилароматических соединений являются муравьиная кислота и диоксид углерода. Кроме того, образуются побочные продукты неполного окисления.

**Одностадийное окисление метилбензолов в растворе уксусной кислоты.** Существует несколько вариантов одностадийного процесса, общей чертой которых является использование уксусной кислоты в качестве растворителя.

В одной группе способов применяют промоторы окисления (ацетальдегид, метилэтилкетон, паральдегид) и ацетат кобальта в качестве катализатора. Промоторы окисляются вместе с ароматическим углеводородом, образуя уксусную кислоту. Их роль состоит в поддержании кобальта в активном трёхвалентном состоянии за счёт окисления двухвалентной формы промежуточно образующимися пероксикислотами. Более широкое применение нашёл другой вариант одностадийного процесса – с кобальтовым или кобальтмарганцевым катализатором и промотирующей добавкой бромидов, особенно NaBr.

Процесс окисления ксилолов в присутствии металлобромидных катализаторов проходит через два резко разграниченных этапа. Вначале окисляется только одна метильная группа, и лишь после исчерпания свободного ксилола начинается превращение монокарбоновой кислоты в дикарбоновую, причём вторая стадия протекает медленнее первой. Таким образом, процесс идёт в соответствии со схемой:

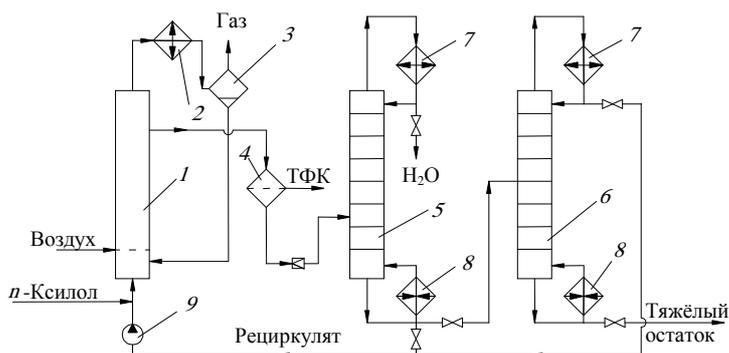


Окисление ксилолов проводят воздухом в растворе уксусной кислоты при 125...275 °С и давлении до 4 МПа. Реактором служит барботажная колонна или аппарат с мешалкой; выделяющееся тепло отводят за счёт испарения углеводорода, воды и уксусной кислоты. Уксусную кислоту и катализатор после отделения продуктов снова подают на окисление, но образующаяся вода замедляет реакцию, поэтому воду надо удалять из рециркулирующей уксусной кислоты.

На рис. 8 изображена схема одностадийного получения терефталевой кислоты окислением *l*-ксилола. В реактор 1 подают *l*-ксилол, воздух, рецирку-

лирующую уксусную кислоту и катализатор (потери двух последних компонентов восполняют, подавая свежий раствор катализатора в уксусной кислоте, что на схеме не изображено). Реакционное тепло отводят за счёт испарения уксусной кислоты и воды, пары которых конденсируются в холодильнике 2. Конденсат отделяют от воздуха в сепараторе 3 и возвращают в реактор.

Реакционная масса представляет собой суспензию терефталевой кислоты в растворителе. Эту суспензию фильтруют в центрифуге (или на фильтре) 4, на которой терефталевую кислоту промывают свежей уксусной



**Рис. 8. Технологическая схема одностадийного синтеза терефталевой кислоты:**

- 1 – реактор; 2 – холодильник; 3 – сепаратор; 4 – центрифуга;  
 5 – ректификационная колонна; 6 – колонна регенерации уксусной кислоты;  
 7 – дефлегматор; 8 – кипятильник; 9 – насос

кислотой и направляют на очистку. От фильтрата отгоняют воду в ректификационной колонне 5; из куба уксусная кислота с растворенным в ней катализатором возвращается в реактор 1. В кислоте при многократной циркуляции накапливаются смолистые примеси, поэтому часть кислоты отводят в колонну 6 для регенерации. Уксусная кислота отгоняется от тяжёлого остатка и возвращается в цикл. Остаток сжигают или регенерируют из него кобальт.

Для терефталевой кислоты, полученной одностадийным методом, нужна специальная очистка от *л*-карбоксібензальдегида. Возможен прямой синтез достаточно чистой терефталевой кислоты (не требующей специальной очистки) в присутствии кобальтмарганецбромидного катализатора при оптимальных параметрах процесса.

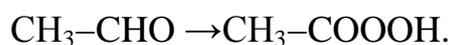
## 2.6. Окисление ненасыщенных альдегидов и спиртов

**Окисление альдегидов.** Из пероксикислот промышленное значение получила наиболее дешёвая *перуксусная кислота*. Классический способ её получения состоит в этерификации уксусной кислоты пероксидом водорода при катализе серной кислотой:



Для повышения степени конверсии берут избыток уксусной кислоты, отгоняя, кроме того, часть воды в вакууме.

Пероксид водорода является, однако, дорогостоящим веществом, поэтому более экономичны способы получения перуксусной кислоты окислением ацетальдегида:



Побочным продуктом является уксусная кислота.

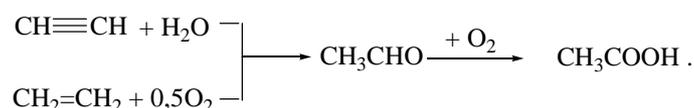
Имеется несколько способов осуществления этого процесса. В одном из них окисление ведут кислородом при 0 °С в растворе ацетона или этилацетата, иницируя реакцию озоном. В другом процессе ведут окисление воздухом в растворе этилацетата при 30...40 °С и 2,5...4 МПа, используя в качестве катализатора ацетат кобальта. Степень конверсии ацетальдегида составляет 28 % при селективности более 90 %. Реакционный раствор подвергают ректификации. Проведён и синтез в газовой фазе при 160...180 °С и недостатке кислорода, вводимого в нескольких местах по длине реактора. При степени конверсии ацетальдегида 15...20 % селективность составляет 80 %.

**Синтез уксусной кислоты.** Уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (т. кип. 118 °С, т. пл. 16,6 °С) полностью смешивается с водой и многими органическими растворителями. Она является важнейшей из алифатических кислот и широко применяется в пищевых целях, в качестве растворителя, промежуточного продукта для синтеза монохлоруксусной кислоты, растворителей – сложных эфиров уксусной кислоты (этилацетат, бутилацетат и др.), мономеров (винилацетат) и других ценных веществ.

Наиболее экономичным способом получения является синтез из метанола и СО реакцией карбонилирования:



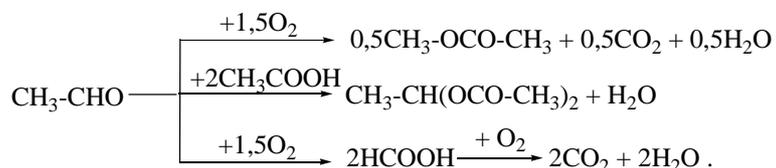
который можно базировать на угле. Пока наибольшее практическое значение имеет окисление ацетальдегида:



При жидкофазном окислении ацетальдегида в уксусную кислоту в качестве катализатора чаще всего используют ацетат марганца 0,05...0,1 % (масс.) по отношению к ацетальдегиду, реакцию проводят при 50...80 °С. Температура, выбор катализатора и его количество во многом определяются тем, чтобы создать благоприятное соотношение между скоростями отдельных стадий цепного процесса. Применение других катализаторов (соли кобальта, меди, железа) и

снижение температуры ведёт к чрезмерному накоплению пероксикислоты, что увеличивает взрывоопасность производства. Верхний предел допустимых температур ограничивается высокой летучестью ацетальдегида и усиленным развитием побочных реакций, снижающих выход уксусной кислоты.

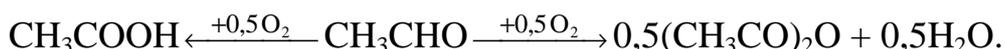
Побочными продуктами при окислении ацетальдегида являются метилацетат, этилидендиацетат, муравьиная кислота и диоксид углерода:



Из-за высокой летучести ацетальдегида (т. кип. 21 °С) его окисление ведут в растворе уксусной кислоты, используя обычный или обогащённый кислородом воздух или технический кислород при 65...70 °С и 0,4...0,5 МПа. Реактором служит барботажная колонна с охлаждающими змеевиками, причём газ-окислитель вводят в несколько мест по высоте колонны. Сырую кислоту подвергают ректификации: вначале отгоняют легколетучие вещества (метилацетат, непревращённый ацетальдегид), а затем – уксусную кислоту, оставляя в кубе тяжёлый остаток (этилидендиацетат, смолы). Для получения высококачественной кислоты проводят окисление примесей перманганатом и заключительную ректификацию.

#### **Совместный синтез уксусной кислоты и уксусного ангидрида.**

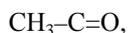
В определенных условиях при окислении альдегида параллельно с карбоновой кислотой образуется ангидрид:



Поскольку при образовании ангидрида неизбежно выделяется вода, способная гидролизовать его в кислоту, одним из условий совмещённого синтеза ангидрида и кислоты является быстрое удаление воды. Главнейшими факторами, регулируемыми относительный выход кислоты и ангидрида, являются:

1) состав гомогенного катализатора, а именно смесь солей кобальта или марганца с медными солями (Co + Cu, Mn + Cu) в примерном отношении 1:(1 ÷ 3), а также его высокая концентрация в реакционном растворе;

2) применение разбавленного газа-окислителя (7...9 % (об.) O<sub>2</sub>) и осуществление процесса в диффузионной или близкой к ней области (что способствует снижению концентрации кислорода в жидкости и повышению концентрации радикалов через которые образуется ангидрид).

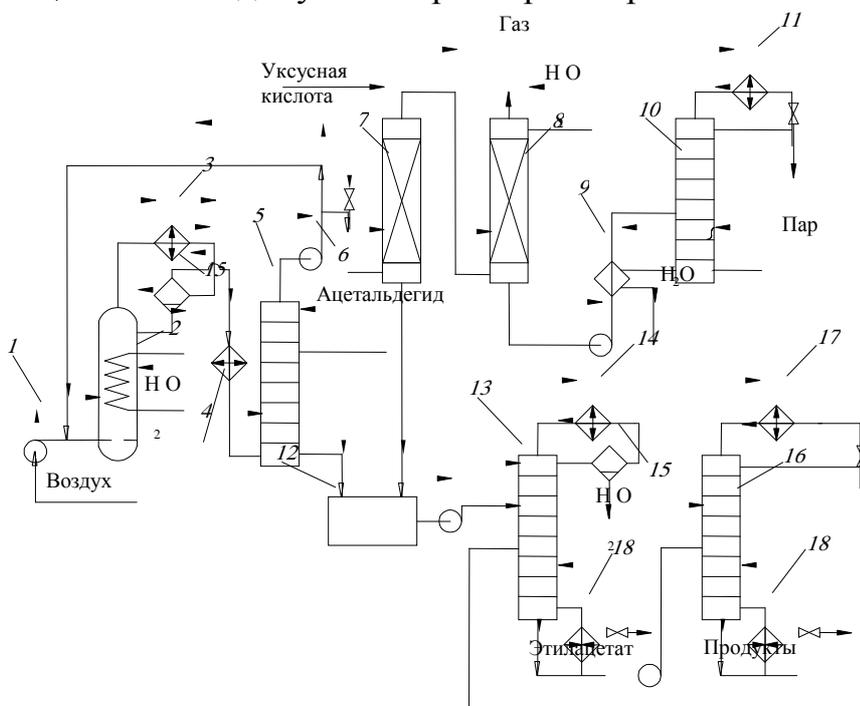


При описанных условиях соотношение образующихся кислоты и ангидрида может быть доведено до (3÷5): (7÷5).

Технологическая схема совместного синтеза уксусной кислоты и уксусного

ангидрида изображена на рис. 9. Свежий очищенный воздух, подаваемый воздуходувкой 1 под давлением, немного превышающим атмосферное, смешивают с рециркулирующим газом, содержащим пары ацетальдегида. Полученная смесь (7...9 % (об.) кислорода, 25...30 % (об.) ацетальдегида, 1 % (об.) уксусной кислоты, остальное – азот) поступает под распределительную решётку реактора 2 и барботирует через катализаторный раствор, захватывая с собой пары продуктов. Парогазовую смесь частично охлаждают водой в холодильнике 3 и возвращают полученный конденсат в реактор, чтобы в нём был постоянный уровень жидкости. Затем проводят дополнительное охлаждение в холодильнике 4 и сатураторе 5 – туда вводится ацетальдегид, и за счёт его испарения из газа конденсируются остатки продуктов.

Парогазовую смесь с верха сатуратора 5 забирают циркуляционной газодувкой 6 и возвращают на смешение со свежим воздухом и затем – в реактор. Однако часть циркулирующего газа приходится выводить из системы, чтобы не допустить чрезмерного разбавления. Этот отходящий



**Рис. 9. Технологическая схема совместного получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида:**

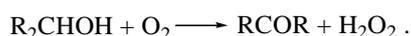
1 – воздуходувка; 2 – реактор; 3, 4 – холодильники; 5 – сатуратор; 6 – газодувка; 7 – скруббер; 8 – абсорбер; 9 – теплообменник; 10, 16 – ректификационные колонны; 11, 14, 17 – дефлегматоры; 12 – сборник; 13 – колонна азеотропной осушки; 15 – сепаратор; 18 – кипятильники

газ, содержащий большое количество ацетальдегида, промывают в скруббере 7 небольшим количеством уксусной кислоты (для поглощения паров уксусного ангидрида) и затем – в абсорбере 8 водой, которая улавливает весь ацетальдегид. Из полученного раствора в ректификационной колонне 10 с рассольным

дефлегматором 11 регенерируют ацетальдегид, возвращаемый затем в сатуратор 5 и на реакцию. Отработанный воздух после абсорбера 8 сбрасывают в атмосферу.

Конденсат после сатуратора 5 и скруббера 7 стекает в сборник 12. Этот сырой продукт содержит 58...60 % (масс.) уксусного ангидрида, 28...30 % (масс.) уксусной кислоты, 9...10 % (масс.) воды, 1...1,2 % (масс.) этилидендиацетата, немного ацетальдегида и формальдегида. Ввиду возможности гидролиза ангидрида (особенно при повышенной температуре) в первую очередь осуществляют азеотропную отгонку воды с этилацетатом в колонне 13 с дефлегматором 14 и сепаратором 15. Затем от смеси продуктов в колонне 16 отгоняют этилацетат, возвращаемый на азеотропную отгонку. Уксусную кислоту и уксусный ангидрид получают в чистом виде после дополнительной ректификации, на схеме не изображенной. Выход продуктов 95 % от теоретического.

**Окисление вторичных спиртов.** При каталитическом окислении вторичных спиртов образуются кетоны, которые окисляются дальше с деструкцией цепи и образованием карбоновых кислот. Иной результат получается при окислении вторичных спиртов без катализаторов при 90...140 °С, они превращаются в кетон и пероксид водорода:



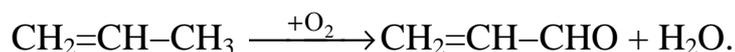
При постепенном накоплении продуктов реакции развиваются деструктивные процессы, ведущие к образованию карбоновых кислот. Последние оказывают каталитическое влияние на разложение пероксида водорода, поэтому процесс ведут до небольшой степени конверсии и получают разбавленный раствор продуктов в спирте, возвращая последний на окисление.

В промышленности таким образом окисляют изопропанол, получая ацетон и пероксид водорода. Процесс ведут в барботажной колонне при 90...140 °С и 1,4...2,1 МПа.

### 3. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Гетерогенно-каталитическое окисление приобрело большое значение для осуществления ряда процессов, которые нельзя успешно реализовать при помощи радикально-цепных реакций окисления. Среди них важнейшими являются следующие:

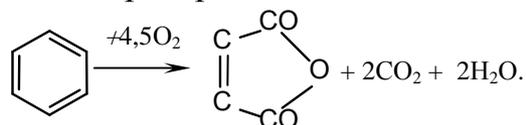
1) окисление олефинов и их производных по насыщенному атому углерода с сохранением двойной связи:



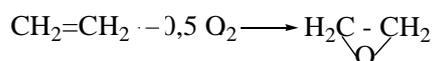
2) окислительный аммонолиз олефинов и других углеводородов с получением нитрилов:



3) окисление ароматических и других углеводородов с образованием внутренних ангидридов ди- или тетракарбоновых кислот:



4) прямой синтез этиленоксида:



Все эти процессы имеют очень большое практическое значение, так как получаемые продукты широко используются в качестве мономеров (акриловая и метакриловая кислоты, акрилонитрил, малеиновый и фталевый ангидриды) и промежуточных продуктов для синтеза пластификаторов, растворителей, других мономеров и т.д. (фталевый ангидрид, этиленоксид, нитрилы, акролеин).

### 3.1. Теоретические основы процесса

**Гетерогенные катализаторы окисления и механизм реакций.** Практическое значение имеют следующие катализаторы гетерогенного окисления органических веществ:

1) Металлы – Cu и Ag более легко окисляющаяся медь функционирует в виде оксидов, образующихся в поверхностном слое. Другие металлы (Pt, Pd) приводят к полному окислению до  $CO_2$  и  $H_2O$ .

2) Оксиды переходных металлов –  $CuO + Cu_2O$ ,  $V_2O_5$ .

3) Смеси оксидов и соли переходных металлов, (ванадаты, станнаты, вольфраматы и молибдаты цинка, кобальта и висмута ( $ZnO \cdot V_2O_5$ ,  $CoO \cdot WO_3$ ,  $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ ), которые могут содержать в виде отдельных фаз соответствующие оксиды и их соединения.

Перечисленные катализаторы применяют в виде стружек или сеток (Cu), зёрен ( $V_2O_5$ ) или нанесёнными на пористые носители (Ag, CuO, соли), нередко с добавками различных промоторов.

В механизме гетерогенных реакций окисления важную роль играет адсорбция реагентов на поверхности контакта. На металлах кислород сорбируется очень быстро с последующим более медленным прониканием в приповерхностный слой. Неблагородные металлы дают в результате оксиды, а для серебра процесс ограничивается хемосорбцией с глубоким изменением свойств приповерхностного слоя. Кислород сорбируется на контакте без диссоциации или с диссоциацией молекулы, причём металл поставляет требуемые электроны.

Сходный тип хемосорбции кислорода осуществляется на оксидных и солевых катализаторах, где сорбция происходит по иону переходного металла. Последний окисляется при этом до высшего валентного состояния.

Углеводороды сорбируются на металлах сравнительно слабо и обратимо. Прочнее они сорбируются на оксидных и солевых катализаторах, причём электроны, необходимые для образования связи, поставляются молекулой олефина, которая переходит в состояние хемосорбированного ион-радикала. Ион металла при этом восстанавливается в одну из низших валентных форм.

В результате совместного действия кислорода и углеводорода ионы металлов часто находятся в разных валентных состояниях, что в среднем соответствует некоторой дробной величине. Так, ион ванадия при окислении нафталина воздухом имеет среднюю валентность  $\approx 4,3$  вместо 5 в  $V_2O_5$ . Состояние иона металла определяется окислительно-восстановительными свойствами среды и зависит от соотношения кислорода и углеводорода, от наличия водяных паров и т.д. При этом в начальный период работы катализатор постепенно формируется в состояние, стабильное для данных условий синтеза, а варьирование условий может изменить его активность и селективность.

Имеются два главных типа механизма гетерогенно-каталитического окисления. В одном из них углеводород сорбируется на окисленной поверхности катализатора, вначале сорбируясь по ион-радикалу кислорода, а затем взаимодействуя с ним с образованием продуктов окисления. Типичным примером является синтез этиленоксида:



Другой распространённый механизм гетерогенно-каталитического окисления называют окислительно-восстановительным. Он состоит в том, что сорбированный на ионе металла углеводород окисляется кислородом решётки катализатора; металл при этом восстанавливается в низшее валентное состояние и затем, вновь взаимодействуя с кислородом, переходит в первоначальную форму.

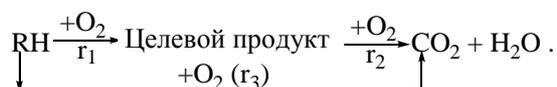
Этот механизм характерен для окисления олефинов и метилбензолов.

Описанные два механизма являются крайними случаями имеются и промежуточные механизмы.

### ***Кинетика и селективность гетерогенно-каталитического окисления.***

Общим в кинетике процессов гетерогенно-каталитического окисления является тормозящее влияние продуктов окисления, адсорбирующихся на поверхности сильнее, чем исходные углеводороды.

Обычно при гетерогенно-каталитическом окислении наблюдается такая схема реакций с параллельным и последовательным образованием побочных продуктов полного окисления:



Подавление параллельной реакции полного окисления за счёт варьирования соотношения реагентов обычно оказывается невозможным, но зато в этом отношении значительную роль играет температура. Энергия активации реакции полного окисления на 21...42 кДж/моль выше, чем для целевого процесса, т.е. селективность растёт с понижением температуры. Существует оптимальная область температур, определяемая экономическими соображениями. В связи с высокой экзотермичностью процессов окисления и недопустимостью местных перегревов важное значение имеет теплоотвод.

Ввиду последовательного окисления целевого вещества в продукты полного окисления селективность часто падает с увеличением степени конверсии углеводорода. С учётом затрат на регенерацию непрореагировавшего углеводорода в каждом процессе существует некоторая оптимальная степень конверсии, определяемая экономическими факторами. При прочих равных условиях ее регулируют двумя способами: временем контакта или применением недостатка кислорода.

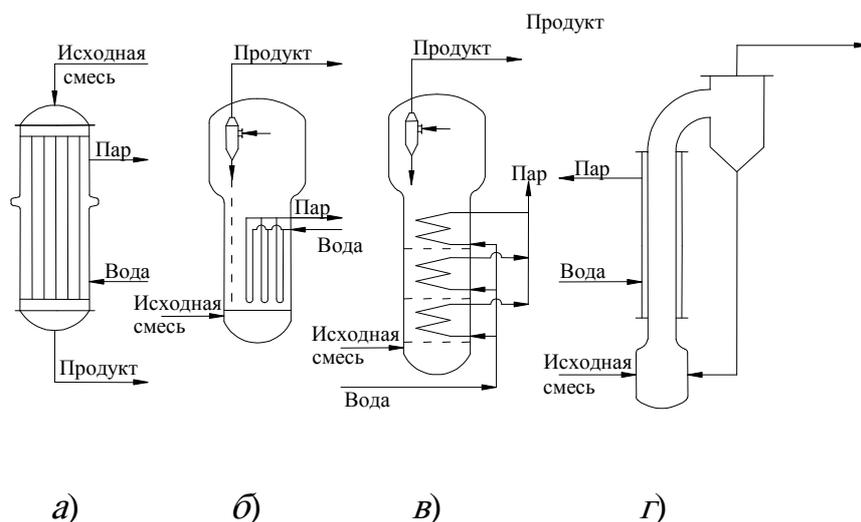
Наконец, важнейшую роль играет вид катализатора, способ его приготовления и т.д. Добавление различных модификаторов или применение смесей оксидов и солей способно сильно изменять активность и селективность контакта. Так, некоторые каталитические яды (галогены, селен), дезактивируя серебряный катализатор окисления этилена, существенно повышают его селективность. Оксиды молибдена и висмута, в индивидуальном виде вызывающие полное окисление олефинов, в форме молибдата висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 1:2$ ) являются селективными катализаторами гетерогенного окисления пропилена. Большое влияние оказывают носитель, размер зёрен катализатора, его пористость и т.д. Ввиду возможности последовательного окисления целевого вещества и высокой скорости самой химической реакции на поверхности катализатора переход процесса во внутридиффузионную область весьма нежелателен, поэтому используют катализаторы с небольшими зёрнами и сравнительно крупными порами.

**Реакторы для процессов гетерогенно-каталитического окисления.** Эти реакции проводят при атмосферном давлении или под давлением от 0,3 до 2 МПа, что позволяет интенсифицировать процесс, снизить габариты аппаратуры и облегчить выделение непревращённого углеводорода и продуктов. Температура для разных процессов изменяется от 250...300 до 400...500 °С. Смеси углеводородов с кислородом взрывоопасны. Есть несколько способов выхода за пределы опасных концентраций: окисление рециркулирующими газами с добавкой свежего воздуха или кислорода при низкой концентрации олефина (3...5 % (об.)), окисление избытка углеводорода небольшим количеством технического кислорода, разбавление смеси водяным паром.

Одним из основных вопросов при конструировании реакционных аппаратов для газофазного окисления являются отвод тепла и исключение зон перегрева. Из-за небольших коэффициентов теплоотдачи от газа к стенке эта задача более сложная, чем при жидкофазных процессах окисления.

Ввиду высокой экзотермичности окисления в этом процессе распростране-

ны трубчатые реакторы со стационарным слоем катализатора, находящимся в трубах и охлаждаемым через межтрубное пространство хладагентом (рис. 10, а). Трубы имеют диаметр 10...25 мм, что способствует отводу тепла и установлению более равномерной температуры по диаметру, чтобы лучше использовать катализаторный объём, в аппарат подают реагенты предварительно подогретыми. Наилучший способ отвода выделяющегося тепла – испарение в межтрубном пространстве водного конденсата, генерирующего водяной пар того или иного давления в зависимости от температуры реакции. Иногда используют охлаждение посторонним теплоносителем (расплавы солей), который, в свою очередь, охлаждается водой, в результате чего получают технологический пар. Преимуществами трубчатых контактных аппаратов являются простота их устройства и обслуживания, а также близость к модели идеального вытеснения, способствующая повышению селективности. Недостатки таких аппаратов – неравномерность температуры по слою катализатора, малая доля полезного объёма и, как следствие, большой расход металла.



**Рис. 10. Реакторы для гетерогенно-каталитического окисления:**

*а* – трубчатый аппарат со стационарным слоем катализатора;

*б* – аппарат с псевдооживленным катализатором;

*в* – секционированный аппарат с псевдооживленным катализатором;

*г* – аппарат с восходящим потоком катализатора

Для многих процессов окисления используют реакторы с псевдооживленным слоем гетерогенного катализатора (рис. 10, б). Реактор снабжён распределительной решёткой, охлаждающими трубами, в которых генерируется пар, и циклонами для улавливания частиц, унесённых газом. В таком аппарате идеально решается проблема теплоотвода и поддержания равномерной температуры, но происходит обратное перемешивание, снижающее селективность процесса.

Для устранения последнего недостатка используют секционированные аппараты с псевдооживленным катализатором, в которых кроме основной распределительной решётки имеется несколько решёток, делящих реакционный объём

на секции (рис. 10, в). Уменьшение обратного перемешивания достигается также в реакторах с восходящим потоком катализатора (рис. 10, г), который перемещается вверх вместе с газом. Для охлаждения реакционной трубы предусмотрена рубашка. Катализатор отделяется в сепараторе или циклоне и возвращается по трубе в нижнюю часть реактора, называемую дозатором. В аппарате, изображённом на рис. 10, г, условия теплопередачи хуже, чем в предыдущих, так как внешнее охлаждение при довольно широкой реакционной трубе менее эффективно. Однако подобный реактор можно выполнить и в виде многотрубного агрегата, охлаждаемого через межтрубное пространство.

При выборе материала аппаратуры для газофазного окисления следует учитывать коррозию не только карбоновыми кислотами, но и смесями диоксида углерода с водяным паром, всегда образующимися при реакции. Кроме того, некоторые металлы и их оксиды могут катализировать нежелательные процессы полного окисления. В связи с этим все рассмотренные аппараты обычно выполняют из легированных сталей.

### 3.2. Окисление олефинов по насыщенному атому углерода

Этим методом получают акролеин и акриловую кислоту:



Акролеин  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  ( $t_{\text{кип}} = 52,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) – жидкость с резким раздражающим запахом. Он хорошо растворим в воде и образует с ней азеотропную смесь. При длительном хранении или нагревании легко полимеризуется в циклические или линейные полимеры, что заставляет при его переработке использовать добавки ингибиторов.

**Окисление пропилена в акролеин.** Процесс сопровождается образованием побочных веществ: ацетальдегида, ацетона, уксусной и акриловой кислот, СО и  $\text{CO}_2$ . Оксиды углерода, как обычно при гетерогенно-каталитическом окислении, получаются не только из акролеина, но и параллельно – непосредственно из пропилена.

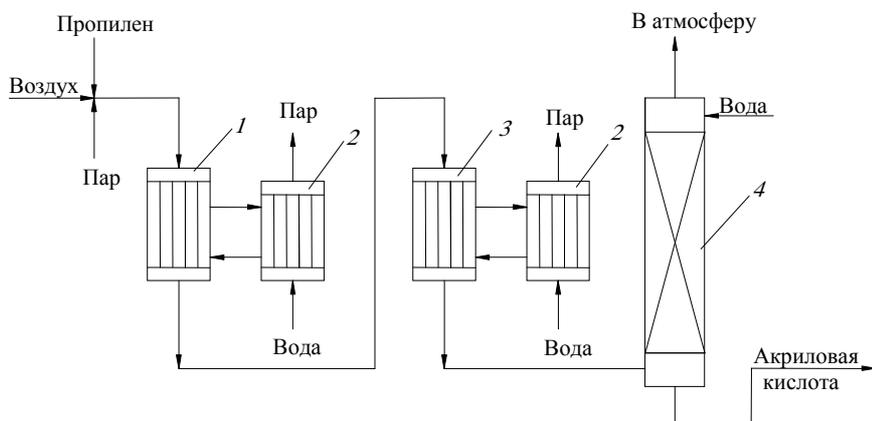
Для селективного осуществления процесса важно иметь катализаторы, направляющие окисление в сторону преимущественного образования акролеина. При использовании в качестве катализаторов контактов из молибдата висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ ) и фосформолибдата висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ), содержащих промоторы (оксиды теллура и меди) достигается достаточно высокая селективность при малом времени контакта и умеренной температуре. Так, на оксиде меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  рекомендуется время контакта 0,2 с при  $370 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$  или 2 с при  $320 \dots 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . На молибдатах применяют более высокую температуру ( $400 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при времени контакта 1–2 с. Эти параметры в некоторой степени зависят от применяемого давления, которое на разных установках меняется от 0,1 до 1 МПа.

Состав исходной смеси ограничивается пределами взрывоопасных концентраций, поэтому в поступающую в реактор смесь всегда добавляют водяной пар (25...50 % (об.)), который способствует также повышению селективности за счёт десорбции акролеина. В качестве газа-окислителя используют технический кислород или воздух. Последний дешевле технического кислорода, но разбавляет реакционные газы и затрудняет выделение и рециркуляцию веществ. Соотношение пропилена и кислорода (воздуха) в исходной смеси может быть различным: имеются установки, работающие с избытком пропилена и наоборот, с избытком кислорода или воздуха. В первом случае необходима рециркуляция непревращённого пропилена, чем и объясняется применение не воздуха, а кислорода. Степень конверсии по реагенту, находящемуся в недостатке, меняется от 60 до 100 %, а селективность – от 70 до 90 %.

Реакцию проводят в разных реакторах, но наибольшее применение нашли кожухотрубные аппараты со стационарным слоем катализатора, охлаждаемые расплавом солей. Расплав циркулирует через котёл-утилизатор, генерируя пар высокого давления. Реакционные газы проходят затем абсорбер, где продукты окисления поглощаются водой и получается раствор акролеина 1,5...2 %, содержащий ацетальдегид, ацетон и небольшое количество пропионового альдегида. Ацетальдегид легко отделяется ректификацией, а для очистки акролеина от близкипящего пропионового альдегида ( $t_{\text{кип}} = 49 \text{ }^\circ\text{C}$ ) используют экстрактивную дистилляцию с водой. Полученный акролеин содержит 99 % основного вещества с примесью воды и пропионового альдегида.

**Получение акриловой кислоты.** Для окисления акролеина в акриловую кислоту также используют оксидные висмутмолибденовые катализаторы с различными промоторами (Te, Co, P и др.), но условия реакции более мягкие: температура 200...300 °С при времени контакта 0,5–2 с. Побочно образуются уксусная кислота и оксиды углерода при селективности процесса свыше 90 %.

Для реализации в промышленности выгодно комбинировать окисление пропилена в акролеин и окисление акролеина в акриловую кислоту.



**Рис. 11. Схема двухстадийного окисления пропилена в акриловую кислоту:**

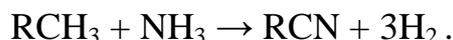
- 1 – реактор первой стадии; 2 – котёл-утилизатор;
- 3 – реактор второй стадии; 4 – абсорбер

Наибольшее применение получил двухстадийный процесс (рис. 11). В реактор 1 первой стадии подают смесь 4...7 % (об.) пропилена, 50...70 % (об.) воздуха и 25...40 % (об.) водяного пара. В нём происходит главным образом окисление пропилена в акролеин при 300...400 °С. Реакционные газы без разделения поступают в реактор 3 второй стадии, где поддерживается температура 250...300 °С и происходит окисление акролеина в акриловую кислоту. Оба реактора выполнены в виде трубчатых аппаратов со стационарным слоем катализатора и охлаждаются расплавом солей, которые отдают своё тепло в утилизаторах 2 с получением водяного пара. Реакционные газы после реактора 3 обрабатывают водой в абсорбере 4, где поглощается акриловая кислота; газ сбрасывают в атмосферу.

Полученный водный раствор содержит 20...30 % (масс.) акриловой кислоты с примесью уксусной кислоты. Для выделения целевого продукта применяют экстракцию (на схеме не показана) достаточно низкокипящим органическим растворителем. Его отгоняют из экстракта и возвращают на извлечение, а при ректификации остатка получают акриловую и уксусную кислоты. Выход акриловой кислоты по пропилену: 80...85 %.

### 3.3. Окислительный аммонолиз углеводородов

Углеводороды способны взаимодействовать с аммиаком при высокой температуре, образуя нитрилы:



Кроме того, нитрилы образуются из альдегидов и аммиака через промежуточную стадию дегидрирования иминов:



Окислительный аммонолиз углеводородов:



**Синтез синильной кислоты.** *Синильная кислота*  $HC\equiv N$  – жидкость ( $t_{кип} = 25,7$  °С) отличающаяся очень высокой токсичностью. Она и её соли довольно широко используются для получения некоторых нитрилов, хлорциана и цианурхлорида, ацетонциангидрина и метакрилатов, а также в гальванотехнике и для извлечения драгоценных металлов из руд. Современный способ получения синильной кислоты состоит в окислительном аммонолизе метана:



Реакция протекает практически мгновенно при 1000 °С на платино-родиевом или платино-иридиевом катализаторе, используемом в виде несколь-

ких слоёв сетки из тонких проволок соответствующего сплава. Исходную смесь метана, аммиака и кислорода (в виде воздуха), подают в объёмном отношении 1,1:1,0:1,5. Побочно образуются CO и CO<sub>2</sub> (за счёт окисления метана), H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> (за счёт разложения аммиака), но селективность по HCN достаточно высока: 80...83 %.

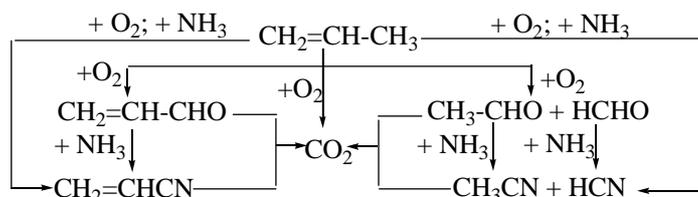
**Окислительный аммонолиз олефинов и метилбензолов.** От синтеза синильной кислоты эти реакции сильно отличаются по механизму, катализаторам и условиям процесса. Главное их значение состоит в получении акрилонитрила из пропилена:



*Акрилонитрил* – жидкость ( $t_{\text{кип}} = 77,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ограниченно растворимая в воде. С водой образует азеотропную смесь, содержащую 12,5 % воды. Акрилонитрил даёт с воздухом взрывоопасные смеси в пределах 3,0...17,0 % (об.). Применяется в качестве мономера для получения синтетических волокон – полиакрилонитрильного (нитрон), сополимеров с метакрилатом (акрилон), с винилхлоридом (виньон N) и др., пластических масс (сополимеры со стиролом), синтетического каучука (сополимер с бутадиеном) и т.д. Кроме того, акрилонитрил является промежуточным продуктом при синтезе акрилатов и акриламида и при введении β-цианэтильной группы в органические соединения.

**Окислительный аммонолиз пропилена.** Катализаторы окислительного аммонолиза пропилена подобны применяемым при окислении пропилена в акролеин: молибдат висмута (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : MoO<sub>3</sub> = 1 : 2) с добавлением промотора – пентаоксида фосфора (висмутфосформолибденовые катализаторы); ванадиймолибдаты висмута, оксидный урансурьмяный катализатор и др. Имеются и более многокомпонентные катализаторы с добавками оксидов Co, Ni, Fe, As, W, Te и других металлов и редкоземельных элементов. Эти катализаторы используют в чистом виде или нанесёнными на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и кизельгур. Все эти катализаторы работают по окислительно-восстановительному механизму.

Побочными продуктами окислительного аммонолиза пропилена являются HCN, CH<sub>3</sub>CN, небольшие количества HCHO и CH<sub>3</sub>CHO (образующихся за счёт окислительной деструкции пропилена), а также CO<sub>2</sub>. Схема превращений при окислительном аммонолизе пропилена:



Диоксид углерода образуется при окислении всех компонентов смеси, но главным образом из пропилена. В отличие от пропилена и альдегидов, полное окисление нитрилов протекает в условиях реакции с небольшой скоростью, поэтому селективность мало зависит от степени конверсии.

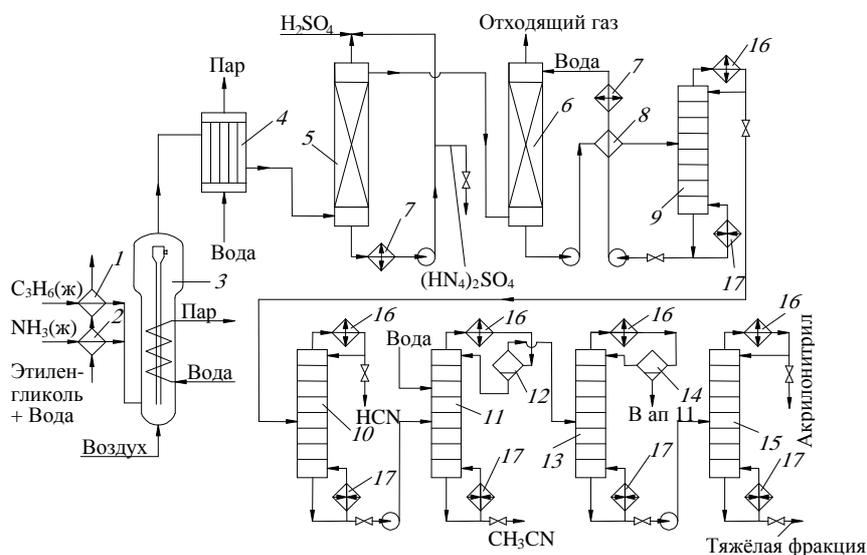
Процесс окислительного аммонолиза пропилена проводят в аппаратах с псевдооживленным слоем. Окисление ведут воздухом, поддерживая объёмное отношение  $C_3H_6 : NH_3 : O_2$  в пределах  $1 : (0,9 \div 1,1) : (1,8 \div 2,4)$ . Важно, чтобы в отходящей из реактора смеси находился непревращённый аммиак, так как в противном случае растёт выход альдегидов и  $CO_2$ . Необходим и некоторый избыток кислорода, который вместе с пропиленом и аммиаком обеспечивает окислительно-восстановительные свойства среды, благоприятные для повышения активности и селективности катализатора.

На разных установках и катализаторах процесс окислительного аммонолиза пропилена осуществляют при  $370...500\text{ }^\circ C$  и  $0,2...1,4\text{ МПа}$ . Время контакта составляет  $\approx 6\text{ с}$ , обеспечивая степень конверсии пропилена до 95 %. При этом пропиленовая фракция может содержать 5...40 % пропана, что снижает её стоимость. Селективность процесса по акрилонитрилу при описанных условиях составляет 80...85 %, причём побочно образующиеся синильная кислота и ацетонитрил выпускают как товарные продукты, что снижает себестоимость акрилонитрила.

Схема производства акрилонитрила изображена на рис. 12.

Жидкие аммиак и пропиленовую фракцию испаряют в аппаратах 1 и 2 при помощи смеси этиленгликоля с водой.

Газообразные аммиак, пропиленовая фракция и воздух в ранее рассмотренных соотношениях поступают в реактор 3 с псевдооживленным



**Рис. 12. Технологическая схема получения акрилонитрила:**

- 1, 2 – испарители; 3 – реактор; 4 – котёл-утилизатор; 5, 6 – абсорберы;  
7 – холодильник; 8 – теплообменник; 9 – отпарная колонна;  
10, 15 – ректификационные колонны; 11 – колонна экстрактивной дистилляции;  
12, 14 – сепараторы; 13 – колонна азеотропной сушки;  
16 – конденсатор-дефлегматор; 17 – кипятильник

слоем катализатора. Реактор охлаждается кипящим водным конденсатом. За счёт реакционного тепла генерируется пар высокого давления, который обеспе-

чивает работу привода воздушного турбокомпрессора, а выходящий из компрессора пар используется на стадии разделения продуктов. Горячие газы после выхода из реактора проходят котел-утилизатор 4, где генерируется пар среднего давления.

Частично охлаждённые реакционные газы прежде всего очищают от аммиака в абсорбере 5 с помощью циркулирующего раствора сульфата аммония в серной кислоте. Отработанный в абсорбере раствор сульфата аммония выпаривают и кристаллизуют, получая  $\approx 400$  кг  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на 1 т акрилонитрила. Далее из газа в абсорбере 6 водой поглощают акрилонитрил, синильную кислоту и ацетонитрил, а отходящий газ в зависимости от состава сбрасывают в атмосферу или дожигают в печи.

Водный раствор продуктов с низа абсорбера 6 подогревают в теплообменнике 8 оборотной водой и подают в отпарную колонну 9, где от воды отгоняют синильную кислоту, акрилонитрил и ацетонитрил. Воду через теплообменник 8 и холодильник 7 возвращают в абсорбер 6, а смесь продуктов направляют на разделение.

Обычно из смеси в первую очередь отгоняют наиболее летучую синильную кислоту в ректификационной колонне 10 с кипятильником и дефлегматором при небольшом вакууме (чтобы избежать попадания высокотоксичной HCN в атмосферу). Из кубовой жидкости в колонне 11 с водой отгоняют более летучую азеотропную смесь акрилонитрила, оставляя в кубе водный раствор ацетонитрила с примесью менее летучих соединений (цианогидрины (гидроксинитрилы) формальдегида и ацетальдегида, образовавшиеся из этих альдегидов и HCN). Из раствора затем выделяют ацетонитрил (на схеме не показано). Дистиллят разделяют в сепараторе 12 на водный и органический слои, возвращая воду в колонну 11.

Водный акрилонитрил подвергают азеотропной осушке в колонне 13. В сепараторе 14 разделяются водный и акрилонитрильный слои. Первый возвращают в колонну 11, так как он содержит растворённый акрилонитрил, а второй используют для орошения колонны 13. Сухой акрилонитрил собирают в кубе колонны 13 и после окончательной ректификации в колонне 15 получают в виде дистиллята нужной чистоты. На стадии разделения продуктов во избежание полимеризации акрилонитрила к смеси добавляют ингибиторы.

### 3.4. Синтез фталевого, малеинового и других циклических ангидридов

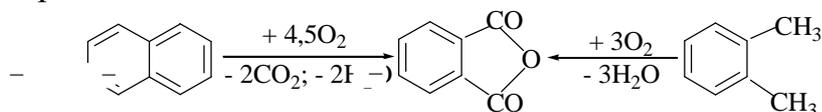
Газофазное гетерогенно-каталитическое окисление углеводородов получило большое практическое значение для синтеза ангидридов ди- и тетракарбоновых кислот, обладающих высокой термоокислительной стабильностью (малеинового, фталевого и др.).

*Фталевый ангидрид* является их важнейшим представителем. Это твёрдое кристаллическое вещество ( $t_{\text{пл}} = 130,8$  °C;  $t_{\text{возг}} = 284,5$  °C). Область применения фталевого ангидрида – производство полимеров поликонденсацией его с глицерином, пентаэритритом и другими многоатомными спиртами.

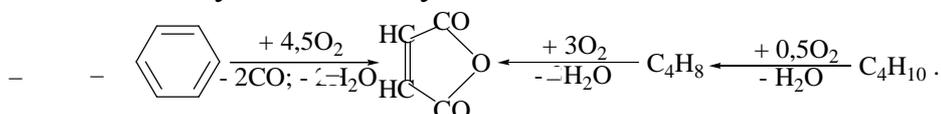
Эфиры фталевой кислоты со спиртами  $\text{C}_4$ – $\text{C}_8$  широко используются как

пластификаторы полимерных материалов, а её метиловые и этиловые эфиры – как препараты для отпугивания кровососущих насекомых. В меньшем количестве фталевый ангидрид потребляют для синтеза красителей.

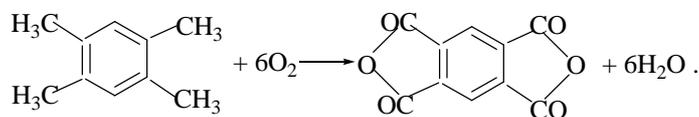
Фталевый ангидрид можно получать окислением нафталина, а также на основе менее дорогого *o*-ксилола:



**Малеиновый ангидрид** является кристаллическим веществом (т. пл. 52,8 °С, т. кип. 200 °С). Он растворим в воде и гидролизуется ею в малеиновую кислоту. Последняя при нагревании способна изомеризоваться в фумаровую кислоту (трансизомер), что следует учитывать при синтезе малеинового ангидрида. Малейновый ангидрид применяется для производства ненасыщенных полиэфиров. Малейновый ангидрид можно получать газовой фазой окислением бензола воздухом или на основе бутенов или бутана:

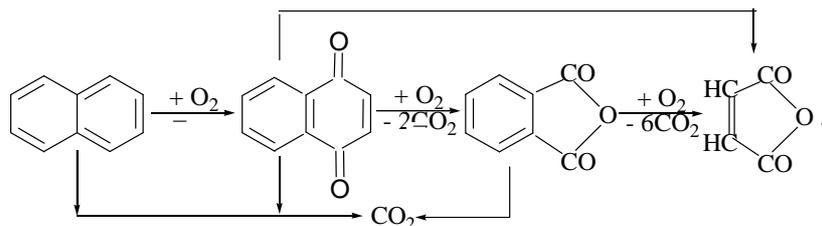


**Пиромеллитовый диангидрид** применяют для синтеза термостойких полимеров типа полиимидов, получаемых поликонденсацией пиромеллитового диангидрида с ароматическими диаминами. Пиромеллитовый диангидрид получают газовой фазой окислением дуrolа с выходом менее 50 %:



Типичными катализаторами всех этих процессов являются композиции на основе пентаоксида ванадия, для которого, в отличие от молибдатов, применяемых при окислении и окислительном аммонолизе олефинов, характерны реакции деструктивного окисления органических веществ. К  $\text{V}_2\text{O}_5$  добавляют различные оксиды ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ), а также сульфаты и фосфаты, повышающие активность и селективность катализатора.

**Производство фталевого ангидрида.** Схема превращений при получении фталевого ангидрида из нафталина:

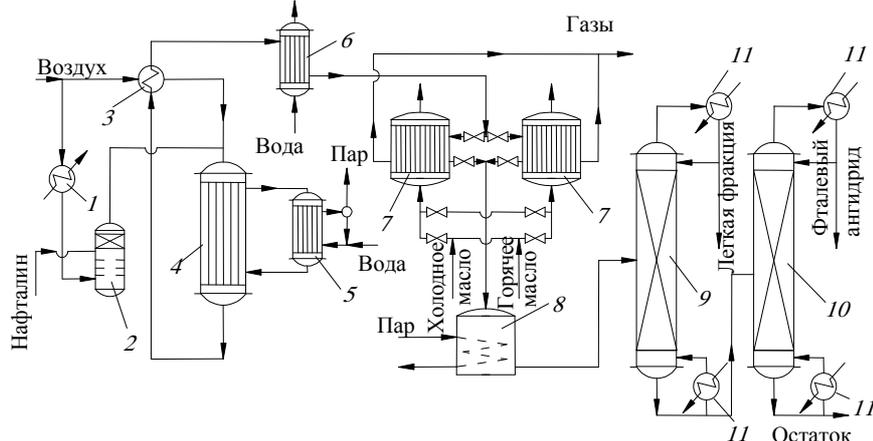


Фталевый ангидрид сравнительно стабилен к дальнейшему окислению, поэтому реакцию ведут до практически полной конверсии нафталина. Выход 1,4-

нафтохинона и малеинового ангидрида настолько мал, что их невыгодно выделять из полученных смесей, а основным побочным процессом является окисление до  $\text{CO}_2$ . Наиболее эффективным катализатором окисления нафталина является  $\text{V}_2\text{O}_5$  с добавкой  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на силикагеле, обеспечивающий при  $360\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  выход фталевого ангидрида  $\approx 90\%$ .

По технологии окисление нафталина и окисление *o*-ксилола аналогичны, и существуют установки, на которых можно перерабатывать оба вида сырья. Процесс ведут при атмосферном давлении и большом избытке воздуха, обеспечивающем концентрацию реагента  $0,7\text{--}0,9\%$  (об.), находящуюся вне пределов взрывоопасных концентраций в смеси с воздухом. Наиболее распространены многотрубные реакторы со стационарным слоем катализатора, охлаждаемые кипящим водным конденсатом или нитритнитратной смесью, с производством пара.

Одна из схем производства фталевого ангидрида из нафталина изображена на рис. 13. Расплавленный нафталин при  $\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$  подают в испаритель 2, имеющий несколько колпачковых тарелок. Туда же вводят часть воздуха (предварительно подогретого в аппарате 1), который насыщается парами нафталина до концентрации  $8\text{--}10\%$ , что превышает верхний предел взрываемости. Остальной воздух нагревают в теплообменнике 3 горячим реакционным газом, смешивают с воздухом, насыщенным парами нафталина, и подают смесь в трубчатый реактор 4. Реактор охлаждается циркулирующим расплавом солей, при этом в котле-утилизаторе 5 генерируется пар высокого давления (до 5 МПа). Этот пар используют для обеспечения работы турбокомпрессора, подающего воздух на окисление. Горячие реакционные газы отдают тепло воздуху в теплообменнике 3 и затем охлаждаются в теплообменнике 6, где или производят пар низкого давления, или подогревают водный конденсат, идущий в котел-утилизатор 5.



**Рис. 13. Технологическая схема получения фталевого ангидрида из нафталина:**

1 – подогреватель; 2 – испаритель; 3, 6 – теплообменники; 4 – реактор;

5 – котёл-утилизатор; 7 – конденсаторы; 8 – ёмкость;

9, 10 – ректификационные колонны; 11 – кипятильник

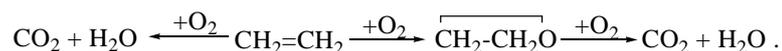
Охлаждённые реакционные газы поступают далее в систему из двух попеременно работающих конденсаторов 7 с ребристыми трубами, охлаждаемыми маслом. Фталевый ангидрид отлагается на трубах в твёрдом виде; когда он накапливается в достаточном количестве, переключают поток газа на второй конденсатор, а первый подогревают горячим маслом. Расплавленный фталевый ангидрид стекает из конденсатора в промежуточную ёмкость 8, а из неё поступает на очистку в систему из двух вакуум-ректификационных колонн 9 и 10. В первой отгоняют более летучие вещества, а из второй в качестве дистиллята выводят чистый фталевый ангидрид. Лёгкий погон колонны 9 и тяжёлый кубовый остаток колонны 10 сжигают. Остаточный газ после конденсаторов 7 дожигают в печи.

### 3.5. Производство этиленоксида

Этиленоксид  $\overline{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$  является жидкостью ( $t_{\text{кип}} = 10,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ), полностью смешивающейся с водой. Образует с воздухом взрывоопасные смеси в пределах 3...80 % (об.), обладает значительными токсичными свойствами. Этиленоксид является одним из важнейших промежуточных продуктов органического синтеза; его производят в крупных масштабах и широко применяют для синтеза многих веществ.

Этиленоксид чаще всего получают прямым окислением (эпоксидированием) этилена.

Несмотря на отсутствие насыщенных атомов углерода в этилене, его окисление в зависимости от параметров процесса и катализатора может протекать в разных направлениях. Как катализатор эффективно металлическое серебро, осажденное на различных носителях, селективно действует при умеренных температурах – в интервале 200...300 °С. Этот же катализатор при более высокой температуре вызывает полное окисление этилена, а при более низкой становится малоактивным. На серебряном контакте из всех возможных путей реакции происходят преимущественно образование этиленоксида и полное окисление этилена, а образование ацетальдегида за счёт изомеризации оксида незначительно. Установлено, что  $\text{CO}_2$  образуется как из этилена, так и из этиленоксида, причём скорость окисления  $\alpha$ -оксида достаточно велика, и это обуславливает значительное падение селективности при повышении степени конверсии этилена:



Предложены многочисленные модификации серебряного катализатора для окисления этилена. В качестве носителей используют пемзу, силикагель, оксид алюминия, смеси силикагеля и оксида алюминия, карбид кремния и др. Как активаторы и добавки, повышающие селективность, рекомендованы сурьма, висмут, пероксид бария. Введение небольшого количества дезактивирующих примесей (сера, галогены) увеличивает селективность действия серебра, причём

эти вещества лучше добавлять в реакционную смесь непрерывно, возмещая их расход на окисление.

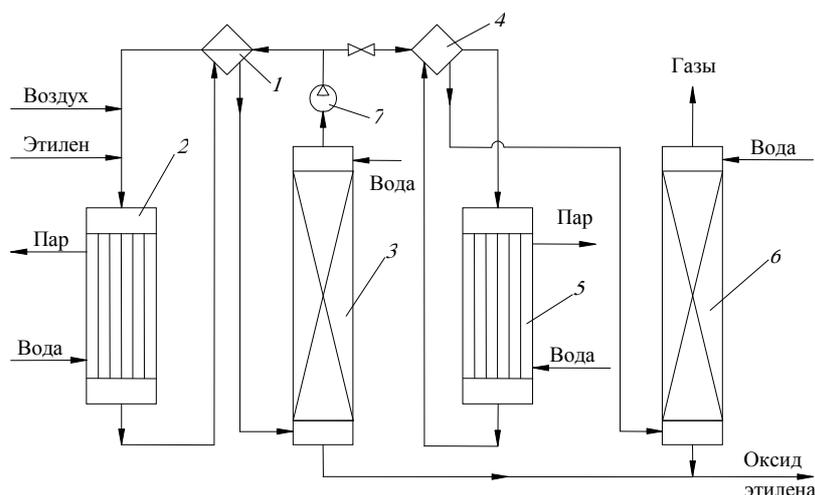
На селективность, кроме того, сильно влияет температура. Полное окисление имеет более высокую энергию активации, поэтому при постоянной степени конверсии этилена селективность падает с повышением температуры. Оптимальным считается интервал 220...280 °С, однако выгодное для селективности снижение температуры приводит к уменьшению производительности катализатора. Этот эффект компенсируют проведением процесса под давлением 1...3 МПа, которое не влияет на селективность и одновременно облегчает абсорбцию летучего этиленоксида из реакционных газов.

Ввиду значительной зависимости селективности от степени конверсии этилена наиболее подходящими для осуществления процесса являются трубчатые реакторы (см. рис. 10, *a*), охлаждаемые кипящим водным конденсатом под давлением или промежуточным теплоносителем, продуцирующим пар в специальном парогенераторе.

Окисление этилена воздухом было первым вариантом технологии синтеза этиленоксида, имеющим значительное распространение и до настоящего времени. Упрощённая схема его изображена на рис. 14. Окисление осуществляют последовательно в двух трубчатых реакторах 2 и 5 с промежуточной абсорбцией этиленоксида из реакционных газов после первой ступени. Этим достигается специфическая для данного процесса возможность снизить дальнейшее окисление  $\alpha$ -оксида при увеличении степени конверсии этилена и, следовательно, повысить селективность процесса. Это, кроме того, позволяет осуществить циркуляцию газа на первой ступени окисления, что ведёт к более полному использованию этилена и кислорода и снижает взрывоопасность смесей благодаря их разбавлению азотом и диоксидом углерода.

Свежий воздух и этилен перед подачей на первую ступень окисления смешивают с рециркулирующим газом этой ступени. Газ с верха абсорбера 3 (после дожимания до рабочего давления) предварительно подогревают в теплообменнике 1 газом из реактора 2. Смесью, поступающей в реактор 2, содержит 4...6 % (об.) этилена, 6...8 % (об.) кислорода и 8...10 % (об.) CO<sub>2</sub>; остальное – азот и инертные примеси из исходного этилена.

Процесс в первом реакторе проводят при времени контакта 1 – 4 с и степени конверсии этилена 30...40 %, причём выходящий из реактора газ содержит 1,5 % (об.) этиленоксида. Тепло газа используют в теплообменнике 1 и после дополнительного охлаждения направляют газ в абсорбер 3 первой ступени, где этиленоксид поглощается водой. Газ на выходе из абсорбера разделяют на два потока: основную часть возвращают на первую ступень окисления, а остальное идёт на доокисление – через теплообменник 4 в реактор 5.



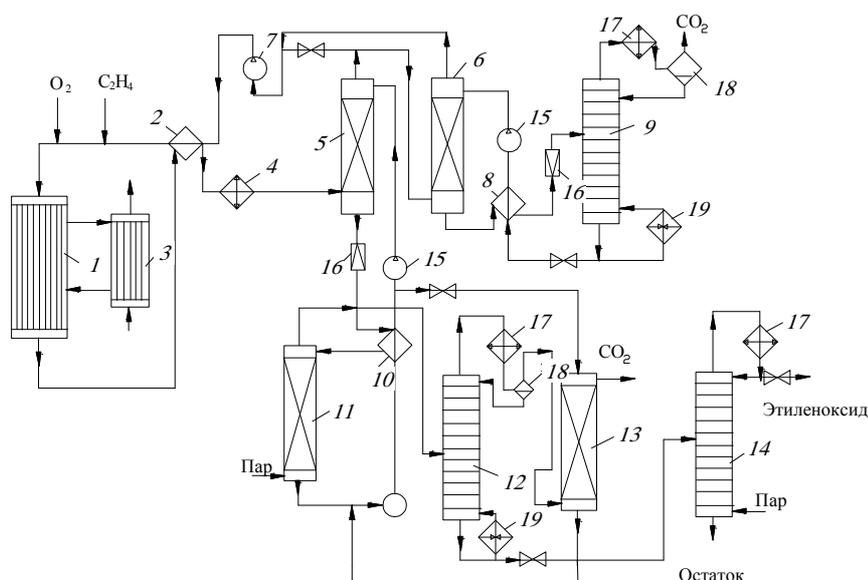
**Рис. 14. Схема получения этиленоксида окислением этилена воздухом:**  
 1, 4 – теплообменники; 2, 5 – реакторы; 3, 6 – абсорберы; 7 – компрессор

Поскольку газ после второй ступени сбрасывают в атмосферу, в реакторе 5 подбирают такой режим, чтобы получился максимальный выход этиленоксида, т.е. ведут процесс при значительной степени конверсии оставшегося этилена и при несколько пониженной селективности. Газ второй ступени, как и после первой, охлаждают в теплообменнике 4 и направляют в абсорбер 6 второй ступени, где поглощается этиленоксид. Газ после этого абсорбера сбрасывают в атмосферу, а растворы этиленоксида и  $\text{CO}_2$  из абсорберов 3 и 6 перерабатывают совместно, выделяя чистый продукт. Общий выход  $\alpha$ -оксида по этилену составляет 60 % при средней селективности  $\approx 65$  % и суммарной степени конверсии этилена  $\approx 90$  %.

Окисление этилена кислородом является наиболее перспективным процессом синтеза этиленоксида. Несмотря на применение более дорогостоящего кислорода, преимущества этого метода состоят в повышении селективности окисления до 70...75 %, снижении потерь этилена с отходящим газом, разбавленным азотом воздуха, уменьшении габаритов аппаратуры.

При окислении этилена кислородом также осуществляют рециркуляцию газа после абсорбции из него этиленоксида, причём проводят реакцию при избытке этилена по отношению к кислороду и при степени конверсии этилена  $\approx 10$  % за один проход через реактор. Содержание инертных примесей в этилене и кислороде незначительно, поэтому для поддержания постоянного состава смеси требуется отдувать только небольшую часть газа, что определяет возможность работы с одним реактором. Однако ввиду образования  $\text{CO}_2$  циркулирующий газ нужно очищать от  $\text{CO}_2$ , чтобы сохранить его постоянную концентрацию в рециркуляте.

Схема синтеза этиленоксида окислением этилена кислородом изображена на рис. 15.



**Рис. 15. Технологическая схема получения этиленоксида окислением этилена кислородом:**

- 1 – реактор; 2, 8, 10 – теплообменники; 3 – парогенератор; 4 – холодильник;  
 5, 6, 13 – абсорберы; 7 – циркуляционный компрессор; 9 – десорбер;  
 11 – отпарная колонна; 12, 14 – ректификационные колонны; 15 – насос;  
 16 – дроссельный вентиль; 17 – конденсатор; 18 – сепаратор; 19 – кипятильник

Рециркулирующий газ дожимают до рабочего давления ( $\approx 2$  МПа), подогревают в теплообменнике 2 за счёт горячего реакционного газа и смешивают со свежим этиленом и кислородом. Полученная смесь, поступающая в реактор 1, содержит 20...30 % (об.) этилена, 7...8 % (об.) кислорода и 4...5 % (об.)  $\text{CO}_2$ ; остальное – инертные примеси ( $\text{N}_2$ , Ar и др.) из исходных газов. Окисление осуществляют в трубчатом реакторе 1 с охлаждением промежуточным теплоносителем; в парогенераторе 3 продуцируется пар с давлением  $\approx 2$  МПа. Горячие реакционные газы, содержащие 1,8...2 % (об.) этиленоксида, охлаждают в теплообменнике 2, холодильнике 4 и подают в абсорбер 5, где поглощают водой весь этиленоксид и часть  $\text{CO}_2$ . Газ после абсорбера разделяют на два потока; один идёт прямо на рециркуляцию, а другой – в абсорбер 6 на очистку от  $\text{CO}_2$  водным раствором карбоната калия:



На холоде под давлением карбонат поглощает из газа  $\text{CO}_2$ , и этот очищенный газ возвращают в реактор после дожимания компрессором 7 до рабочего давления. Полученный в абсорбере раствор подогревают в теплообменнике 8 обратным потоком абсорбента, дросселируют и направляют в десорбер 9, где при нагревании отгоняется  $\text{CO}_2$ . Регенерированный абсорбент насосом возвращают через теплообменник 8 в абсорбер 6.

Водный раствор этиленоксида и  $\text{CO}_2$  из куба абсорбера 5 дросселируют до 0,5 МПа и через теплообменник 10 подают в отпарную колонну 11, где отгоняются этиленоксид,  $\text{CO}_2$  и часть воды. Основная масса воды остаётся в кубе, и

после охлаждения в теплообменнике 10 её возвращают в абсорбер 5. Пары из отпарной колонны 11 направляют в ректификационную колонну 12, где отгоняют  $\text{CO}_2$  и часть этиленоксида. Оксид поглощают из газа водой в абсорбере 13, возвращая водный раствор в колонну 11. Кубовая жидкость колонны 12 поступает в ректификационную колонну 14, где получают чистый этиленоксид.

Производство этиленоксида этим методом имеет высокую экономичность и по показателям превосходит способ, основанный на применении воздуха. Осуществлена эффективная система утилизации тепла, отсутствуют вредные выбросы в окружающую среду. Нередко это производство комбинируют с получением этиленгликоля в единую энерготехнологическую систему, что ещё более повышает экономичность синтеза. Диоксид углерода, получаемый в виде побочного продукта, можно направлять на выработку карбамида или сухого льда.

## **4. ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Эти процессы подразделяют на две группы:

- 1) эпоксидование ненасыщенных веществ с получением  $\alpha$ -оксидов или продуктов их дальнейших превращений;
- 2) окисление и окислительное сочетание олефинов с получением карбонильных соединений, сложных эфиров или других веществ.

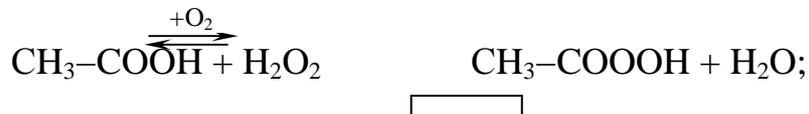
### **4.1. Эпоксидование ненасыщенных соединений**

Гетерогенно-каталитическое эпоксидование олефинов даёт положительный результат только для этилена, а у его гомологов происходит окисление более реакционноспособного атома углерода в аллильном положении (синтез акролеина и др.). При радикально-цепном окислении гомологов этилена, аналогичном реакции с парафинами, затрагиваются атомы углерода как в аллильном положении, так и при двойной связи. При этом образуются сложные смеси продуктов. Для повышения селективности при эпоксидовании гомологов этилена используют не молекулярный кислород, а пероксидные соединения.

**Эпоксидование пероксикислотами и пероксидом водорода.** Первым достаточно селективным и общим методом эпоксидования олефинов был метод, основанный на взаимодействии олефинов с пероксикислотами, прежде всего с наиболее доступной из них перуксусной кислотой. Реакция проводится в растворителе при 30...50 °С.

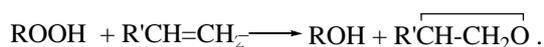
Видоизменённый способ эпоксидования по двойной связи состоит в использовании перуксусной кислоты, синтезируемой непосредственно в реакционной смеси из уксусной кислоты и пероксида водорода при кислотном катализе. Поскольку  $\alpha$ -оксиды чувствительны к действию ки-

слот, этот способ даёт хорошие результаты только при осуществлении в системе из двух фаз (водная и органическая), когда пероксикислота, образуемая в водной фазе, переходит в органическую и там эпоксирует не растворимое в воде ненасыщенное органическое вещество:



Для эпоксидирования водорастворимых соединений с двойной связью (прежде всего, аллилового спирта и акролеина) используют другой метод, основанный на применении водного раствора пероксида водорода при катализе вольфрамовой кислотой  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .

#### *Эпоксидирование гидропероксидами*



Катализаторами реакции являются соли и различные комплексы молибдена, вольфрама, ванадия, титана, ниобия и других переходных металлов, растворимых в реакционной массе. Скорость и селективность реакции сильно зависят от природы металла и формы, в которой он применяется. Данные о степени конверсии и селективности в реакции гидропероксида этилбензола с пропиленом (при 100 °С, 1 ч) при катализе нафтенатами металлов приведены в табл. 2.

Промышленное применение получили соединения молибдена, при работе с которыми скорость и селективность процесса являются достаточно высокими.

## 2. Степени конверсии и селективности в реакции гидропероксида этилбензола с пропиленом (при 100 °С, 1 ч) при катализе нафтенатами металлов

Металл	Степень конверсии, %	Селективность, %	Металл	Степень конверсии, %	Селективность, %
Mo	97	71	Nb	22	20
W	83	65	Ta	25	23
Ti	54	55	Re	100	10

Природа гидропероксида оказывает большое влияние на эти показатели. Так, если реакцию гидропероксида с пропиленом катализирует нафтенат молибдена, при 100 °С за 15 мин реагирует 92 % гидропероксида этилбензола, 79 % гидропероксида изопропилбензола и только 29 % гидропероксида изопентана. В том же порядке в условиях одинаковой степени конверсии изменяется и селективность процесса. Выбор гидропероксида диктуется, однако, не только этими факторами, но также практическим значением второго продукта – спирта, который можно дегидратацией превратить в соответствующий олефин. Практическое значение получили главным образом гидропероксиды этилбензола и изобутана.

Основной побочной реакцией является параллельное разложение гидропероксида ( $\text{ROOH} \rightarrow \text{ROH} + 0,5\text{O}_2$ ), также протекающее на катализаторе.

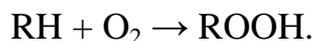
Повышению дифференциальной селективности реакции по гидропероксиду способствуют высокая концентрация ненасыщенного соединения (для чего при реакции с газообразными олефинами требуется высокое давление) и умеренная температура (поскольку энергия активации для эпоксирирования ниже, чем для разложения гидропероксида). Селективность всегда выше при эпоксирировании более реакционноспособных ненасыщенных соединений и при использовании гидропероксидов, более стойких к разложению. Селективность процесса по олефину всегда высокая и близка к 100 %.

Рассмотренные закономерности реакции обусловили выбор условий для её проведения. Процесс осуществляют в жидкой фазе (обычно в растворе того углеводорода, из которого был получен гидропероксид), при 90...110 °С и 2–5-кратном избытке олефина по отношению к гидропероксиду. В зависимости от летучести углеводорода-растворителя и олефина для поддержания реакционной массы в жидком состоянии может потребоваться давление до 7 МПа. В этих условиях реакция имеет достаточно высокую скорость при концентрации катализатора 0,001...0,005 моль на 1 моль гидропероксида, что позволяет не проводить его регенерацию. В зависимости от температуры, концентрации катализатора и природы исход-

ных реагентов время реакции изменяется от 0,3 до 2 ч.

При реакции гидропероксидов с олефинами образуются два главных продукта – α-оксид и спирт, который можно дегидратировать в соответствующий олефин, поэтому все процессы такого типа являются комбинированными и включают, как правило, следующие три стадии.

1) Окисление углеводорода (этилбензол, изобутан) в гидропероксид:



Побочно образуются соответствующий спирт и кетон. Выделять гидропероксид в концентрированном виде нецелесообразно, и его «укрепляют» только до концентрации 20...30 %, причём исходный углеводород служит растворителем при эпоксицировании.

2) Эпоксицирование ненасыщенного соединения с образованием α-оксида и спирта при рассмотренных выше условиях.

3) Дегидратация спирта в соответствующий олефин (стирол, изобутен).

Эта комбинация реакций получила наименование Халкон-процесса по названию фирмы, которая впервые его разработала.

**Технология совместного синтеза пропиленоксида и стирола (или пропиленоксида и изобутена).** Халкон-процесс реализован в промышленности в двух вариантах: стирольном и изобутеновом. В первом случае сырьём являются этилбензол и пропилен, которые при участии кислорода превращаются в пропиленоксид и стирол:

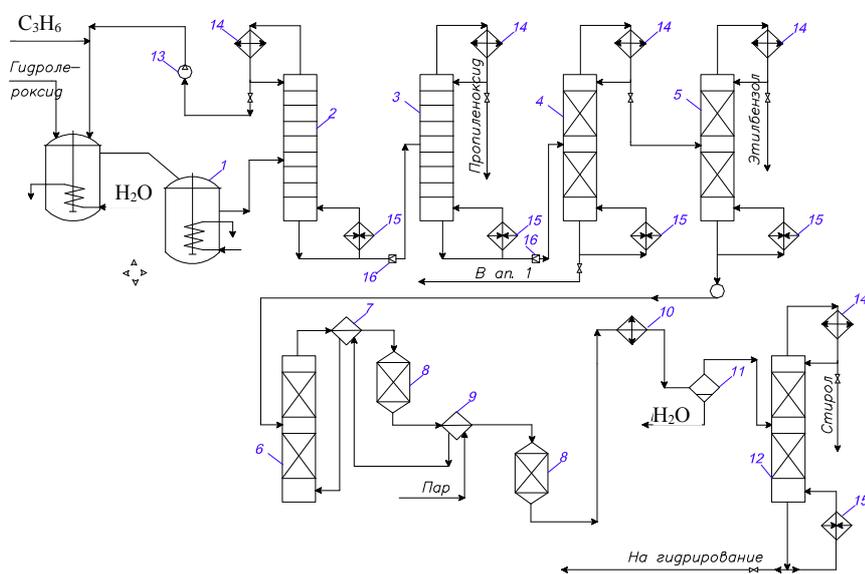


Во втором процессе при аналогичных превращениях изобутана и пропилена образуются изобутен и пропиленоксид. Выбор стирольного или изобутенового варианта зависит от потребности в соответствующих олефинах (стирол или изобутен).

На рисунке 16 приведена технологическая схема организации стирольного варианта. На синтез поступает 20...30 %-й раствор гидропероксида в этилбензоле, содержащий побочные продукты окисления – метилфенилкарбинол и ацетофенон. Этот раствор смешивают со свежим молибденовым катализатором, рециркулирующими тяжелыми продуктами со стадии разделения, содержащими катализатор, и с избытком пропилена. Полученную смесь направляют в реакционный узел 1. Эпоксицирование проводят при 100...110 °С и давлении

2,5...3 МПа, необходимом для поддержания смеси в жидком состоянии, чтобы достичь более полной конверсии гидропероксида при высокой удельной производительности и безопасных условиях работы, выполняют реакционный узел в виде каскада из нескольких реакторов с мешалками, охлаждаемых водой (на схеме показаны два).

Продукты реакции направляют в колонну 2, где отгоняется наиболее летучий пропилен, возвращаемый на эпоксидование. Затем в колонне 3 в виде дистиллята получают пропиленоксид, а кубовый остаток перегоняют в вакуумной колонне 4, отделяя тяжёлый остаток, содержащий катализатор. Часть тяжёлого остатка возвращают на эпоксидование, а остальное сжигают или подают на регенерацию катализатора. Дистиллят колонный состоит главным образом из этилбензола, метилфенилкарбинола и ацетофенона.



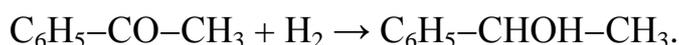
**Рис. 16. Технологическая схема получения пропиленоксида и стирола Халкон-методом:**

- 1 – реактор эпоксидования; 2 – 5, 12 – ректификационные колонны;
- 6 – испаритель; 7, 9 – теплообменники; 8 – реактор дегидратации;
- 10 – холодильник; 11 – сепаратор; 13 – насос; 14 – дефлегматор;
- 15 – кипятильник; 16 – дроссельный вентиль

Из этой смеси после нейтрализации щелочью (на схеме не изображена) вначале отгоняют в колонне 5 наиболее летучий этилбензол, который рециркулируют на синтез гидропероксида. Кубовый остаток колонны 5 поступает в испаритель 6, где метилфенилкарбинол и ацетофенон в токе перегретого водяного пара испаряется и отделяется от смол. Смесь паров, подогретая в теплообменнике 7 до 300 °С, последовательно проходит два реактора 8, заполненных гетерогенным катализатором кислотного типа, и подвергается дегидратации. Эта реакция эндотермична, поэтому смесь, охладившуюся после первого реактора 8, подогревают паром в теплообменнике 9. Суммарная степень конверсии ме-

тилфенилкарбинола при дегидратации составляет 90 %.

Полученные пары охлаждают и конденсируют в холодильнике *10*, после чего водный слой отделяют от органического в сепараторе *11*. Вода вновь идёт на получение пара-разбавителя, чем создаётся система замкнутого водооборота. Органический слой содержит стирол, ацетофенон и непревращённый метилфенилкарбинол. Из этой смеси в колонне *12* отгоняют стирол, который дополнительно очищают с получением продукта мономерной чистоты (на схеме не показано). В кубе колонны *12* остаются ацетофенон и остатки метилфенилкарбинола. Их направляют на установку гидрирования, где ацетофенон превращается в метилфенилкарбинол:

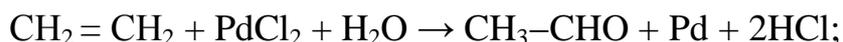


Продукт гидрирования возвращают на стадию дегидратации.

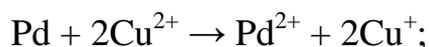
Селективность превращения пропилена в  $\alpha$ -оксид достигает 95...97 %. Селективность по гидропероксиду на стадиях его синтеза и эпоксидирования составляет 80...85 %, но благодаря полезному использованию побочных продуктов окисления этилбензола и разложения гидропероксида (метилфенилкарбинол и ацетофенон) выход стирола достигает 90 % по этилбензолу. При этом на одну тонну пропиленоксида получается 2,6...2,7 т стирола.

#### **1.4.2. Окисление и окислительное сочетание олефинов при катализе комплексами металлов**

**Синтез карбонильных соединений.** Получение карбонильных соединений из олефинов основано на стехиометрической реакции хлорида палладия с олефинами, при которой  $\text{PdCl}_2$  восстанавливается до металла:

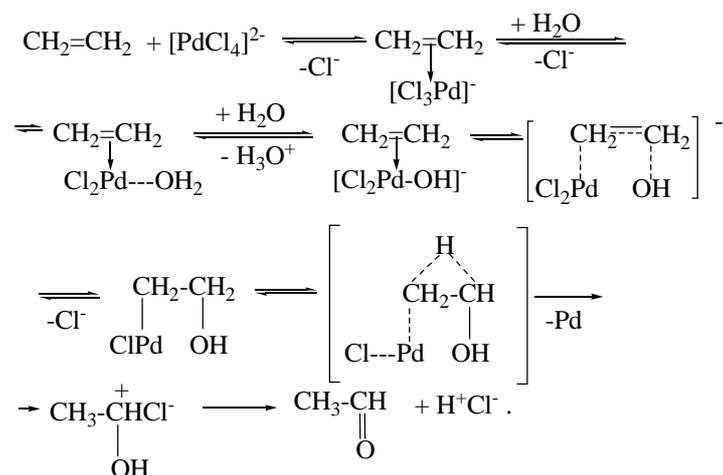


В реакционную массу вместе с олефинами вводят кислород, происходит окисление палладия, но реакция идёт слишком медленно, если в раствор добавить соль двухвалентной меди, она окисляет палладий, переходя в одновалентную медь, легко окисляемую кислородом. Иными словами, соли меди служат переносчиками кислорода:

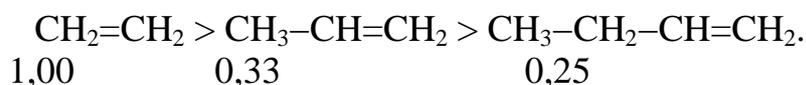


Обе эти реакции эффективно протекают в кислотной среде, в которой хлорид палладия находится в форме  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ .

Схема окисления этилена в ацетальдегид:



Реакционная способность олефинов в этой реакции изменяется в последовательности, характерной для катализа комплексами металлов:



Окисление протекает по наименее гидрированному атому углерода у двойной связи, вследствие чего ацетальдегид образуется только из этилена, а из других олефинов – кетоны. Кроме гомологов этилена к этой реакции способны циклоолефины и алкилароматические соединения с двойной связью в боковой цепи.

В результате частичной атаки по другому ненасыщенному атому углерода из  $\alpha$ -олефинов в качестве побочных продуктов получается небольшое количество альдегидов, например из пропилена – пропионовый альдегид. Кроме того (особенно при окислении высших олефинов) за счёт хлорирующего действия хлоридов меди побочно образуются хлоркетоны, количество которых возрастает с повышением концентрации медных солей и кислотности раствора.

Описываемый синтез нашёл практическое применение главным образом для производства ацетальдегида. Синтез ацетальдегида окислением этилена на катализаторе  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$  даёт выход альдегида свыше 95 % (не достигаемый при других способах), основан на более дешёвом, чем ацетилен, сырьё и протекает в одну стадию:



Этим же путём можно из гомологов этилена вырабатывать кетоны (ацетон, метилэтилкетон), но их синтез не нашёл большого применения из-за наличия других экономичных способов получения и пониженного выхода кетонов (85...90 %) с одновременным образованием малоценных хлоркетонов.

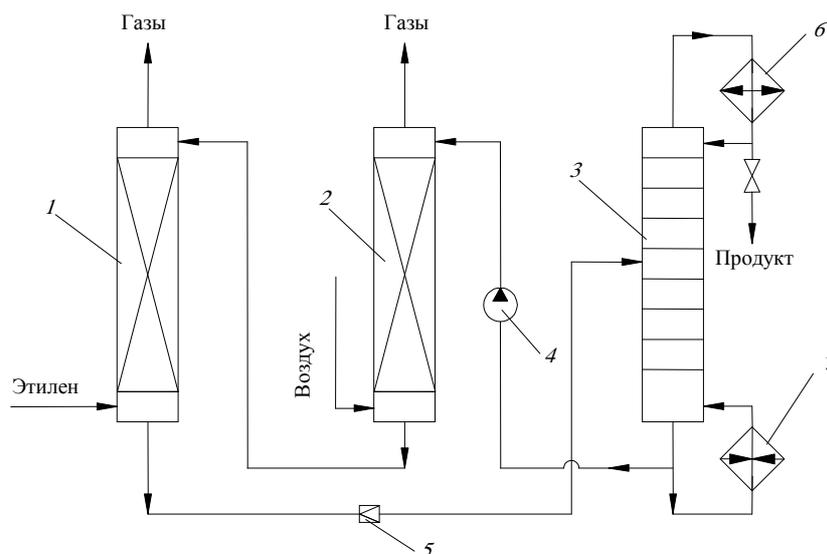
**Производство ацетальдегида из этилена.** При этом процессе важно достигнуть соответствия между скоростями окисления этилена на  $\text{PdCl}_2$ , окисления восстановленной формы палладия с помощью  $\text{CuCl}_2$  и окисления  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  кислородом. Самой медленной стадией является последняя, поэтому катализатор-

ный раствор должен содержать избыток медных солей. Например, хорошие результаты получаются со слабым солянокислым раствором, содержащим 0,3...0,5 %  $\text{PdCl}_2$  и 10...25 %  $\text{CuCl}_2$ , к которому для регулирования pH среды добавлено 2...3 % ацетата меди. С этим раствором все стадии протекают достаточно интенсивно при 100...130 °С, но для поддержания реакционной смеси в жидком состоянии требуется повышенное давление (0,3...1 МПа), которое одновременно способствует интенсификации процесса.

Реакционными аппаратами являются барботажные колонны; иногда снабжённые насадкой для интенсификации массопереноса от газа к жидкости. Из-за сильнокорродирующих свойств среды реакторы выполняют из титана или других кислотостойких материалов. Они не имеют теплообменных устройств, и реакционное тепло отводится за счёт подогрева холодных реагентов и испарения. Процесс разработан в двух- и одностадийном вариантах.

В первом из них окисление этилена катализаторным раствором и регенерацию последнего воздухом проводят в двух разных аппаратах (рис. 17). В реактор 1 с кислотоупорной насадкой подают этилен и регенерированный катализаторный раствор, причём реакцию ведут до почти полной конверсии этилена при 0,8...0,9 МПа и 100...115 °С. Полученный раствор ацетальдегида в восстановленном катализаторном растворе дросселируют и направляют в отпарную колонну 3, где отгоняют ацетальдегид и растворённые газы, поступающие на дальнейшее разделение. Катализаторный раствор с низа отпарной колонны подают насосом при 1 МПа в регенератор 2. Туда вводят воздух, окисляющий ион металла до высшего валентного состояния. Регенерированный раствор возвращают в реактор 1.

Достоинства этого варианта – его безопасность (ввиду разделения стадий, на которых присутствуют этилен и воздух) и использование воздуха в качестве окислителя.



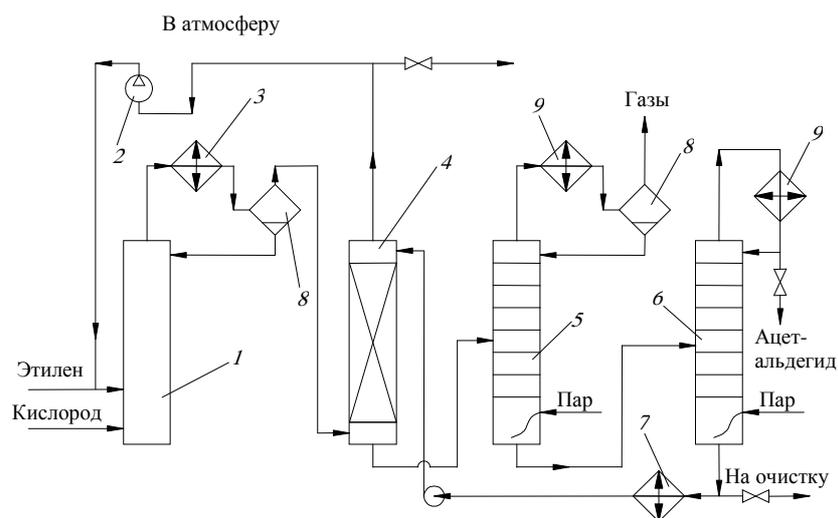
**Рис. 17. Схема двухстадийного синтеза ацетальдегида при окислении этилена воздухом:**

1 – реактор; 2 – регенератор; 3 – отпарная колонна; 4 – насос; 5 – дроссельный вентиль; 6 – дефлегматор; 7 – кипятильник

В одностадийном методе окисление этилена и регенерация катализатора совмещены в одном аппарате. Чтобы избежать образования взрывоопасных смесей, процесс ведут в избытке этилена, возвращаемого затем на реакцию. Это делает необходимым применять в качестве окислителя не воздух, а технический кислород, конверсия которого в реакторе должна быть почти полной.

Схема одностадийного процесса изображена на рис. 18. В реактор 1 типа пустотелой барботажной колонны, заполненный катализаторным раствором, подают кислород и этилен (свежий и рециркулирующий). Реактор работает с постоянным уровнем жидкости при 130 °С и ≈ 0,3 МПа. Избыточный этилен выдувает из раствора образовавшийся ацетальдегид, чем предотвращаются побочные реакции его конденсации. Вместе с ацетальдегидом испаряется часть воды, которую конденсируют в холодильнике 3 и возвращают в реактор.

Газопаровую смесь направляют в абсорбер 4, где ацетальдегид поглощают водой, орошающей насадку абсорбера. Основное количество остаточного газа, содержащего этилен, немного кислорода и инертные примеси, возвращают на окисление, дожимая его циркуляционным компрессором 2. Меньшую часть газа выводят с установки во избежание чрезмерного



**Рис. 18. Технологическая схема одностадийного синтеза ацетальдегида при окислении этилена кислородом:**

- 1 – реактор; 2 – циркуляционный компрессор; 3 – холодильник; 4 – абсорбер;  
 5 – отпарная колонна; 6 – ректификационная колонна; 7 – холодильник;  
 8 – сепаратор; 9 – дефлегматор

накопления в нём инертных примесей. Водный раствор ацетальдегида из куба абсорбера 4 поступает в отпарную колонну 5, где отгоняют растворённые газы и летучие примеси. Затем в колонне 6 в виде дистиллята получают ацетальдегид, а большую часть кубовой жидкости, содержащей менее летучие побочные продукты (кетоновый альдегид и др.), возвращают после охлаждения на абсорбцию. Часть этой жидкости выводят в систему очистки сточных вод.

По сравнению с двухстадийным процессом одностадийный синтез ацетальдегида даёт экономию в капиталовложениях и расходе энергии, но связан с

применением более дорогостоящего окислителя (кислород).

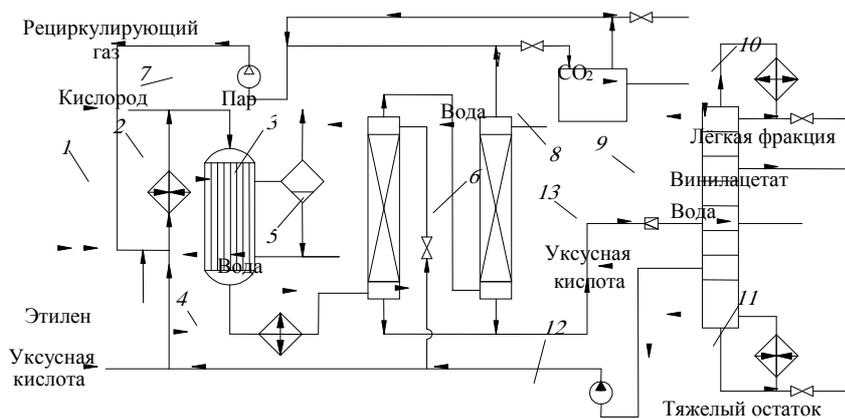
**Синтез винилацетата из этилена (метод ацетоксилирования).** Реакция осуществляется в присутствии катализаторов на основе палладия:



Газофазный синтез винилацетата проводят с гетерогенным катализатором (Pd на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или на алюмосиликате с добавкой ацетата натрия), в котором роль медных солей выполняет носитель, который способствует окислению Pd в двухвалентную форму.

Процесс ведут при 170...180 °С и 0,5...1 МПа, пропуская парогазовую смесь реагентов через гетерогенный катализатор, чтобы избежать образования взрывоопасных смесей, применяют избыток этилена и уксусной кислоты. При этом непревращённый этилен возвращают на окисление, что делает обязательным использование в качестве окислителя не воздух, а кислород. Исходная смесь состоит из этилена, паров уксусной кислоты и кислорода в объёмном отношении ≈8:4:1. Степень конверсии их за один проход через реактор составляет соответственно 10, 20 и 60...70 %. Селективность по винилацетату достигает 91...92 %, а основным побочным продуктом является СО<sub>2</sub> с образованием только 1 % других веществ (этилацетат, этилидендиацетат).

Схема синтеза винилацетата из этилена в газовой фазе изображена на рис. 19. Смесь свежих и рециркулирующих этилена и уксусной кислоты подогревают в паровом нагревателе 1, смешивают со свежим кислородом и подают в трубчатый контактный аппарат 2 со стационарным слоем катализатора, находящегося в трубах. Выделяющееся тепло отводят за счёт испарения (в межтрубном пространстве) водного конденсата; при этом вырабатывают пар, отделяемый в сборнике 3. Реакционную смесь охлаждают в холодильнике 4 и промывают газ последовательно в скрубберах 5 и 6 рециркулирующей уксусной кислотой и водой для улавливания соответственно винилацетата и уксусной кислоты. Большую часть промытого газа возвращают циркуляционным компрессором 7 на синтез, но часть его проходит блок 8 карбонатной очистки от СО<sub>2</sub>. Очищенный газ большей частью рециркулируют, но некоторое его количество выводят из системы, чтобы избежать чрезмерного накопления инертных примесей, содержащихся в этилене и кислороде. Смесь жидких продуктов из куба скрубберов 5 и 6 направляют на разделение в систему ректификационных колонн 9, где отделяются винилацетат, вода, уксусная кислота и тяжёлые примеси, направляемые на сжигание.



**Рис. 19. Технологическая схема синтеза винилацетата из этилена:**

1 – паровой нагреватель; 2 – реактор; 3 – паросборник; 4 – холодильник;  
 5, 6 – скрубберы; 7 – циркуляционный компрессор;  
 8 – блок карбонатной очистки от  $\text{CO}_2$ ; 9 – система ректификационных колонн;  
 10 – дефлегматор; 11 – кипятильник; 12 – насос; 13 – дроссельный вентиль

### Задачи для самостоятельного решения

1. Производительность одной технологической линии производства фенола и ацетона кумольным методом составляет 930 кг фенола в час. Окисление изопропилбензола проводят в окислительной колонне кислородом воздуха. Из колонны отходят абгазы в количестве  $1566 \text{ м}^3/\text{ч}$ ; объёмная доля изопропилбензола в них равна 8,7 %. Определить степень конверсии изопропилбензола на стадии его окисления, если селективность по фенолу в расчёте на гидропероксид изопропилбензола равна 94 %, количество жидкого изопропилбензола в реакционной массе в 2,7 раза больше, чем количество гидропероксида изопропилбензола, а выход его в расчёте на превращённый изопропилбензол составляет 86,6 %.

2. Терефталевую кислоту получают жидкофазным окислением *n*-ксилола на установке производительностью 360 т/сут по терефталевой кислоте. В реактор поступает *n*-ксилол в мольном соотношении с уксусной кислотой 1:1,77. Определить объёмный расход смеси (плотность  $1035 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) на входе в реактор, если количество поступающего катализатора (с промотором) равно 0,9 % от массового расхода *n*-ксилола, степень конверсии *n*-ксилола 95 %, а селективность по терефталевой кислоте 94 %.

3. Часовая производительность адиабатического реактора окислительного дегидрирования метанола равна 3500 кг формалина, массовая доля формальдегида в котором равна 37,5 %. В реактор поступает метанола-воздушная смесь (мольное соотношение метанола и кислорода равно 1:0,3) с объёмной скоростью  $24\,000 \text{ ч}^{-1}$ . Определить объём контактной массы «серебро на пемзе» в реакторе, если степень конверсии метанола в формальдегид равна 76,2 %.

4. На установку одностадийного окисления этилена до ацетальдегида поступает в час  $14\,700 \text{ м}^3$  этилено-кислородной смеси с мольным соотношением этилен : кислород равной 3 : 1. Выделяющуюся теплоту ( $218,3 \text{ кДж}/\text{моль}$ ) отводят за счёт испарения воды из реакционной массы (теплота испарения  $2218 \text{ кДж}/\text{кг}$ ).

Определить удельный расход воды, испаряющейся из реакционной массы (в расчёте на образующийся ацетальдегид), если степень конверсии этилена равна 42,6 %, а селективность процесса 94,7 %.

**5.** В изотермический реактор с целью окисления циклогексана поступает  $3000 \text{ м}^3$  воздуха в час. За время реакции (0,5 ч) степень конверсии циклогексана за один проход через реактор достигает 9,8 %, а селективность по циклогексанону 33,5 %. В реактор поступают циклогексан в мольном соотношении с кислородом воздуха, равном 24 : 1, и водный конденсат (плотность  $972 \text{ кг/м}^3$ ) в количестве 51,2 % от производительности реактора по циклогексанону. Определить рабочую вместимость реактора, если плотность жидкого циклогексана равна  $670 \text{ кг/м}^3$ .

**6.** Малеиновый ангидрид получают окислением бензола в трубчатом изотермическом реакторе. В реакторе 4198 труб (диаметр  $30 \times 25 \text{ мм}$ , длина трубы 3 м), они на 60 % по объёму заполнены катализатором, производительность  $1 \text{ м}^3$  которого равна 120 кг малеинового ангидрида в час. Определить объёмный расход воздуха на входе в реактор, если мольное соотношение кислород бензол равно 20 : 1, степень конверсии бензола 95 %, селективность по малеиновому ангидриду 70 %.

**7.** Фталевый ангидрид получают окислением нафталина в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора производительностью по фталевому ангидриду 985 кг/ч. В реактор поступает нафталино-воздушная смесь, массовая доля нафталина в которой равна 6,3 %. Определить внутренний диаметр реактора, если выход фталевого ангидрида по нафталину равен 85,2 %, рабочая скорость контактных газов в сечении реактора 0,4 м/с, а их плотность в рабочих условиях составляет  $1,38 \text{ кг/м}^3$ .

**8.** Этиленоксид получают прямым каталитическим окислением этилена в трубчатом реакторе с числом труб 3055; длина трубы 6 м. В трубах с внутренним диаметром 24 мм размещён катализатор, производительность  $1 \text{ м}^3$  которого равна 90 кг этиленоксида в час. Определить объёмный расход газо-воздушной смеси на входе, объёмная доля этилена в которой равна 4,4 %, если степень конверсии этилена 38 %, селективность по этиленоксиду 65 %, коэффициент заполнения труб катализатором 0,8.

**9.** Эпоксидирование пропилена до пропиленоксида проводят в каскаде реакторов с мешалками. В первый по ходу сырья реактор поступает этилбензол, в котором массовая доля гидропероксида этилбензола равна 25 %. В результате эпоксидирования пропилена и последующей дегидратации метилфенилкарбинола образуется 9800 кг стирола в час. Определить количество стирола, если селективность по стиrolу в расчёте на этилбензол равна 90 %, степень конверсии этилбензола 30 %, выход пропиленоксида по гидропероксиду этилбензола равен 73 %.

**10.** Определить расходные нормы сырья (раствор пара-нитротолуол-орто-сульфокислоты (ПНТСК), раствор гидроксида натрия, вода, воздух) для производства динатриевой соли 4,4' – динитробензил- 2,2' дисульфокислота (ДНС-кислоты) (1 т (100 %)) окислением ПНТСК кислородом воздуха в присутствии гидроксида натрия (водный раствор 45 % масс.). Выход по ПНТСК 68 %. Степени конверсии ПНТСК, 4,4'-нитрозонитроди-бензил-2,2'-дисульфонат-

динатрия и динатриевой соли 4,4'-динитроди-бензил-2,2'-дисульфокислоты принять равными 100 %.

Исходный водный раствор ПНТСК:

– ПНТСК – 32,6 % масс.;

–  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 14 % масс.

Для разбавления исходного раствора ПНТСК в реактор-окислитель дополнительно подают воду: 13,636 кг на каждый кг ПНТСК (100 %). В окислитель подают также водный раствор мыла (10 % масс.) – 0,16 кг в пересчёте на 100 % массу; 0,8 л трибутилфосфата (плотность – 2,2 кг/дм<sup>3</sup>) – пеногаситель; водный раствор сульфата марганца (96 % масс.) – 2,3 кг в пересчёте на 100 % массу. Среда щелочная (1...2 % (масс.) NaOH).

**11.** В окислительную колонну для получения гидропероксида изопропилбензола поступает в час 7500 кг изопропилбензольной шихты, массовая доля гидропероксида изопропилбензола в которой равна 3,8 % (остальное – изопропилбензол). Из нижней части колонны непрерывно выводят в час 6940 кг реакционной жидкости, массовая доля изопропилбензола в которой равна 70,5 %. Из верхней части колонны выходят отходящие газы в количестве 1680 м<sup>3</sup>/ч; объёмная доля изопропилбензола в них равна 9 %. Определить количество гидропероксида изопропилбензола в реакционной жидкости, если селективность его в расчёте на изопропилбензол равна 86,5 %.

**12.** Производительность окислительной колонны изопропилбензола составляет 2000 кг гидропероксида изопропилбензола в час. В процессе окисления часть изопропилбензола (10 % от его массового расхода на входе в колонну) переходит в газовую фазу (отходящие газы), что составляет 28 % от общего количества этих газов. Отходящие газы для их охлаждения и конденсации паров изопропилбензола поступают в конденсатор, площадь поверхности теплообмена которого равна 200 м<sup>2</sup>, и там охлаждаются на 90 К. Определить средний температурный напор в конденсаторе, если теплота конденсации паров изопропилбензола равна 331,2 кДж/кг, теплоёмкость отходящих газов 1,25 кДж/(кг·К), коэффициент теплопередачи 12 Вт/(м<sup>2</sup>·К), а степень конверсии изопропилбензола в гидропероксид 22 %.

**13.** В реактор-разлагатель с целью получения фенола и ацетона подают в час 6000 кг гидропероксида изопропилбензола. Тепловой режим реактора поддерживают за счёт циркуляции реакционной массы через внешний теплообменник. Скорость реакционной массы в сечении реактора 0,03 м/с, массовая доля фенола в ней 2,3 % плотность 926 кг/м<sup>3</sup>. Определить рабочую вместимость реактора, если его высота равна 5,85 м, а селективность по фенолу составляет 93,8 %.

**14.** Каталитическое окисление этилена в этиленоксид проводят при 280 °С и 1,6 МПа в реакторе, производительность которого равна 700 кг этиленоксида в час. Число труб, заполненных катализатором, 3055; внутренний диаметр трубы 24 мм. На окисление поступают воздух и этилен в мольном соотношении 24 : 1; в этих условиях суммарная степень конверсии этилена в этиленоксид составляет 27,2 %. Определить линейную скорость газо-воздушной смеси в сечении трубного пространства реактора.

**15.** Производительность трубчатого реактора для каталитического окисления этилена составляет 670 кг этиленоксида в час. На окисление поступает газовая смесь, в которой объёмная доля этилена 28 %, а диоксида углерода 5 %. Часть реакционного газа (2/3) после реактора поступает на абсорбцию диоксида углерода водным раствором карбоната калия. Определить массовый расход карбоната калия, если степень конверсии этилена за один проход равна 11%, а селективность 75 %.

**16.** Пропиленоксид получают на установке «Халкон» в каскаде реакторов вместимостью по 10 м<sup>3</sup>. В реактор, первой ступени поступают этилбензол, массовая доля гидропероксида этилбензола в котором равна 25 %, и пропилен. При массовом соотношении пропилен : гидропероксид этилбензола, равном 1,16 : 1, плотность смеси (этилбензол + гидропероксид этилбензола + пропилен) равна 834 кг/м<sup>3</sup>. Определить массовую производительность установки по пропиленоксиду, если селективность по пропиленоксиду в расчёте на пропилен 57 %, время реакции 0,6 ч, коэффициент заполнения реактора 0,86.

**17.** Окислительное дегидрирование метанола до формальдегида проводят в реакторе, внутренний диаметр которого 1,8 м, а высота слоя катализатора («серебро на пемзе») 85 мм. Спирто-воздушная смесь в мольном соотношении метанола и кислорода, равном 1 : 0,28, поступает с объёмной скоростью 24 000 ч<sup>-1</sup>. Определить суточную производительность реактора по формалину, массовая доля формальдегида в котором 37 %, если степень конверсии метанола в формальдегид равна 73 %.

**18.** Окисление метанола до формальдегида проводят на железомолибденовом катализаторе в комбинированном реакторе, состоящем из последовательно расположенных трубной части и адиабатической секции. Производительность реактора 1388 кг формальдегида в час, степень конверсии метанола 99,7 %, селективность по формальдегиду 96,5 %. Определить число труб внутренним диаметром 26 мм и длиной 0,9 м, если объёмная скорость газовой смеси в трубной части реактора равна 9200 ч<sup>-1</sup>, а объёмная доля метанола в такой смеси 6,5 %.

**19.** Ацетальдегид получают одностадийным жидкофазным окислением этилена в барботажном реакторе производительностью 8750 кг ацетальдегида в час. Определить объёмное соотношение этилен : кислород в смеси на входе в реактор, если степень конверсии этилена за один проход через реактор равна 40,6 %, селективность по ацетальдегиду в расчёте на этилен 95 %, а в расчёте на кислород 92,5 %.

**20.** Ацетальдегид получают одностадийным жидкофазным окислением этилена в барботажном реакторе, объём реакционной массы в котором 45 м<sup>3</sup>, а производительность 1 м<sup>3</sup> реакционного объёма равна 190 кг ацетальдегида в час. Выделяющуюся теплоту (218 кДж/моль) снимают за счёт испарения воды из реакционной массы. Пары воды охлаждаются и конденсируются в холодильнике-конденсаторе, тепловая нагрузка которого на 7 % выше теплоты, затрачиваемой на испарение воды. Определить массовый расход охлаждающей воды в холодильнике-конденсаторе, если её удельная теплоёмкость равна 4,19 кДж/(кг·К), а температура повышается на 65 К.

**21.** Ацетальдегид получают двухстадийным жидко-фазным окислением этилена в барботажном реакторе, заполненном кислотоупорной насадкой с удельной поверхностью  $87,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . В регенератор поступает в час  $31\,500 \text{ м}^3$  воздуха, что в 7 раз больше объёмного расхода этилена, поступающего в реактор на окисление. Определить объём насадки в реакторе, если при 100 %-ной степени конверсии этилена селективность по ацетальдегиду составляет 95 %, а съём ацетальдегида с  $1 \text{ м}^2$  поверхности насадки равен  $2,2 \text{ кг/ч}$ .

**22.** Уксусную кислоту получают совместно с уксусным ангидридом жидко-фазным окислением ацетальдегида. В реактор, в котором высота жидкой реакционной массы  $5,5 \text{ м}$ , поступает в час  $38\,000 \text{ м}^3$  альдегидо-воздушной смеси с объёмной долей ацетальдегида 25,8 %. Определить внутренний диаметр реактора, если съём смеси целевых продуктов с  $1 \text{ м}^3$  реакционного объёма равен  $49 \text{ кг/ч}$ , степень конверсии ацетальдегида за один проход 13,6 %, а селективность по смеси целевых продуктов 94,8 %.

**23.** Уксусную кислоту получают совместно с уксусным ангидридом жидко-фазным окислением ацетальдегида в реакторе производительностью по смеси целевых продуктов  $3400 \text{ кг/ч}$ . В реактор при  $40 \text{ °C}$  и  $0,15 \text{ МПа}$  поступает парогазовая смесь с объёмной долей ацетальдегида 19,2 %. Определить диаметр патрубка штуцера для входа парогазовой смеси, если суммарная степень конверсии ацетальдегида в смесь целевых продуктов равна 13 %, а рабочая скорость в сечении патрубка штуцера составляет  $14,5 \text{ м/с}$ .

**24.** Циклогексанон получают окислением циклогексана в изотермическом реакторе производительностью  $1725 \text{ кг}$  циклогексанона в час. В реактор поступает водный конденсат, расход которого равен 3,1 % от расхода циклогексана на входе в реактор. За время реакции ( $0,5 \text{ ч}$ ) степень конверсии циклогексана за один проход достигает 11 %, а селективность по циклогексанону 34 %. Определить внутренний диаметр реактора, если уровень жидкой реакционной массы в нём  $8,83 \text{ м}$ , а объём, занимаемый змеевиками,  $3,5 \text{ м}^3$ . Плотность циклогексана и водного конденсата соответственно  $673$  и  $978 \text{ кг/м}^3$ .

**25.** Производительность изотермического реактора для окисления циклогексана составляет  $3000 \text{ кг}$  смеси циклогексанона и циклогексанола в час (массовое соотношение  $1,4 : 1$ ). На окисление поступает циклогексан с объёмной скоростью  $2,1 \text{ ч}^{-1}$  (плотность жидкости  $704 \text{ кг/м}^3$ ), и в этих условиях степень его конверсии равна 10,4 %, а селективность по циклогексанону 32,5 %. Определить наружный диаметр труб змеевиков, встроенных в реактор, если их объём составляет 11,6 % от рабочей вместимости аппарата, а площадь поверхности теплообмена равна  $244 \text{ м}^2$ .

**26.** Производительность изотермического реактора равна  $1800 \text{ кг}$  циклогексанона в час. Выделяющуюся теплоту ( $8370 \text{ кДж}$  на  $1 \text{ кг}$  превращенного циклогексана) снимают за счёт преобразования части водного конденсата (10 % от его массового расхода), циркулирующего в 14 змеевиках реактора, в водяной пар давлением  $0,4 \text{ МПа}$  (теплота парообразования  $2141 \text{ кДж/кг}$ ). Определить линейную скорость конденсата в трубах змеевиков, если их диаметр равен

57×3,5 мм, а селективность по циклогексанону 32,8 %. Плотность водного конденсата 923 кг/м<sup>3</sup>.

**27.** Теревталевую кислоту получают жидкофазным окислением *n*-ксилола в реакторе производительностью по терефталевой кислоте 303 т/сут. В реактор поступают компоненты в массовом соотношении *n*-ксилол : уксусная кислота : катализатор, равном 7:1:0,8. В процессе окисления степень конверсии *n*-ксилола в терефталевую кислоту достигает 93,1 % при объёмной скорости подачи смеси на входе в реактор 0,5 ч<sup>-1</sup> (плотность смеси 907 кг/м<sup>3</sup>). Определить внутренний, диаметр реактора, если его полезная высота 12 м.

**28.** В реактор для жидкофазного окисления поступает 9670 кг *n*-ксилола в час. Часть выделяющейся теплоты (12 % от выделившейся в результате реакции) отводят за счёт циркуляции 80 м<sup>3</sup> реакционной смеси (плотность 1035 кг/м<sup>3</sup>) в час. Процесс проводят при 130 °С; в этих условиях степень конверсии *n*-ксилола в терефталевую кислоту равна 92 %. Определить начальную температуру циркулирующей смеси, если в процессе окисления на 1 кг образующейся терефталевой кислоты выделяется 12 470 кДж теплоты, а удельная теплоёмкость циркулирующей смеси равна 2,65 кДж/(кг·К).

**29.** Малеиновый ангидрид получают окислением бензола в реакторе с числом труб 12 961 (длина труб 3 м, диаметр 25 мм, коэффициент заполнения катализатором 0,65). В реактор поступает бензоло-воздушная смесь (мольное соотношение кислорода и бензола равны 13,1 : 1) с объёмной скоростью 1500 ч<sup>-1</sup>. В этих условиях степень конверсии бензола составляет 95 %. Определить селективность по малеиновому ангидриду, если производительность 1 м<sup>3</sup> катализатора по малеиновому ангидриду равна 65 кг/ч.

**30.** Производительность установки окисления бензола по малеиновому ангидриду равна 1200 кг/ч. В ходе процесса расход кислорода на образование побочных продуктов составляет 620 м<sup>3</sup> на каждую тонну малеинового ангидрида при степени конверсии бензола 94 % и селективности по целевому продукту 69,8 %. Определить массовое соотношение воздух : бензол на входе в реактор, если с продуктами реакции уносится 3600 м<sup>3</sup> непрореагировавшего кислорода (на 1 т образующегося малеинового ангидрида).

**31.** Окисление бензола до малеинового ангидрида проводят в трубчатом реакторе, где 25 % выделяющейся теплоты снимают за счёт испарения водного конденсата в охлаждающем тепловом элементе, имеющем площадь поверхности теплообмена 14 м<sup>2</sup>. Бензоло-воздушная смесь (массовое соотношение бензол : воздух; 1 : 30) поступает с объёмной скоростью 2200 ч<sup>-1</sup>; при этом степень конверсии бензола равна 95 %. Определить объём катализатора в трубах реактора, если тепловой эффект процесса равен 22600 кДж на 1 кг превращённого бензола, коэффициент теплопередачи 190 Вт/(м<sup>2</sup>·К), а средний температурный напор составляет 210 К.

**32.** Малеиновый ангидрид получают окислением *n*-бутенов в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора. Часть выделяющейся теплоты (90 %) снимают за счёт преобразования водного конденсата (во встроенных в реактор змеевиках) в водяной пар с давлением 10 МПа и теплотой парообразования 2724,4 кДж/кг. Определить объёмную долю бутенов в поступающей бутено-

воздушной смеси, если выход малеинового ангидрида по *n*-бутенам равен 56 %, а по кислороду 38 %. Тепловой эффект процесса 14860 кДж на 1 кг малеинового ангидрида, количество образующегося водяного пара 446 т/сут.

**33.** Фталевый ангидрид получают окислением нафталина в трубчатом реакторе (длина труб 3 м, диаметр 30×2,5 мм) производительностью 540 кг/ч по фталевому ангидриду. В реактор поступает нафталино-воздушная смесь (массовое соотношение нафталин : воздух = 30 : 1) с объёмной скоростью 1240 ч<sup>-1</sup>. Определить число труб в реакторе, если выход фталевого ангидрида равен 88 % в расчёте на нафталин.

**34.** Фталевый ангидрид получают окислением нафталина в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора. Внутренний диаметр реактора 4 м, высота слоя катализатора в стационарном состоянии 1 м. В реактор с объёмной скоростью 560 ч<sup>-1</sup> поступает нафталино-воздушная смесь, объёмная доля нафталина в которой равна 1,5 %. Катализаторную пыль улавливают из реакционных газов в фильтрах, нагрузка на 1 м<sup>2</sup> поверхности которых составляет 36 м<sup>3</sup> реакционных газов в час. Определить площадь фильтрующей поверхности, если на 1 т фталевого ангидрида образуется в час 12 000 м<sup>3</sup> реакционных газов, а выход фталевого ангидрида равен 85 % по нафталину.

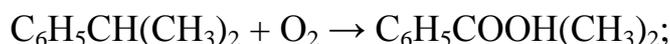
**35.** В трубчатый реактор с целью окисления *o*-ксилола до фталевого ангидрида поступает ксилоло-воздушная смесь из расчёта 23,5 м<sup>3</sup> на 1 кг *o*-ксилола. Газообразные продукты реакции (мольная теплоёмкость 32,75 Дж/(моль·К), объёмная доля кислорода 18 %, охлаждаются в теплообменнике на 180 К поступающей в реактор паро-воздушной смесью. Определить точную производительность реактора по фталевому ангидриду, если степень конверсии кислорода воздуха равна 15,5 %, селективность по фталевому ангидриду 77,5 %, тепловая нагрузка теплообменника для охлаждения продуктов реакции 8800 кВт.

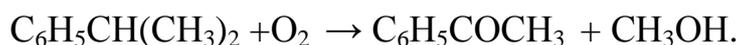
**36.** Процессы окисления этилена. Режимы, продукты, принципиальные типы и конструкции реакторов. Катализаторы процессов окисления этилена.

**37.** Приведите примеры основных типов промышленных реакций окисления олефинов, основные режимы их осуществления. Охарактеризуйте продукты, их назначение. Катализаторы процессов.

**38.** Окисление алкилароматических соединений. Назначение продуктов. Теоретические основы: химизм, механизм, реакционная способность, катализаторы. Технологические особенности оформления реакционных устройств.

**39.** Составить материальный баланс реактора получения 100 кг/ч гидроперекиси кумола (ГПК) по реакциям. Конверсия кумола 0,3, селективность 0,9. Воздух подается в эквимольном количестве.





**40.** Составить материальный баланс процесса окисления циклогексана в циклогексанол в расчёте на 1 т товарного циклогексанола. Окисление ведут воздухом, циклогексан и кислород взяты в эквимольных количествах. Кислород полностью срабатывается. Состав жидких продуктов реакции (% масс.):

- циклогексанол – 59,2;
- циклогексан – 29,6;
- адипиновая кислота – 9,9;
- вода – 1,3.

**41.** На установку одностадийного окисления  $\text{C}_2\text{H}_4$  до  $\text{CH}_3\text{CHO}$  поступает этилен – кислородная смесь с мольным соотношением  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 4 : 1$ . Выделяющуюся теплоту (218 кДж/моль на образующегося ацетальдегида) отводят за счёт испарения воды из реакционной массы (теплота испарения воды 2218 кДж/кг); конверсия  $\text{C}_2\text{H}_4 - X(\text{C}_2\text{H}_4) = 50 \%$ ; селективность  $\Phi(\text{C}_2\text{H}_4) = 90 \%$ . В час из реакционной массы испаряется 31,592 м<sup>3</sup> воды. Определить объёмный расход этилен – кислородной смеси.

**42.** На установку одностадийного окисления  $\text{C}_2\text{H}_4$  до  $\text{CH}_3\text{CHO}$  поступает 14 700 м<sup>3</sup>/ч этилен – кислородной смеси с мольным соотношением  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 3 : 1$ . Выделяющуюся теплоту (218 кДж/моль образующегося ацетальдегида) отводят за счёт испарения водяного конденсата (теплота испарения воды 2218 кДж/кг); конверсия  $\text{C}_2\text{H}_4 - X(\text{C}_2\text{H}_4) = 42,6 \%$ ; селективность  $\Phi(\text{C}_2\text{H}_4) = 94,7 \%$ . Определить количество воды.

**43.** Предложите методы синтеза изомерных бензолтрикарбоновых кислот.

**44.** Ангидрид пиромеллитовой кислоты используется при получении полимеров. Предложите несколько методов его синтеза.

**45.** Предложите условия для окисления метильной группы в карбоксильную в *m*-толуидине и *o*-толиламиноуксусной кислоте.

**46.** При окислении *n*-ксилола кислородом воздуха в присутствии ацетата кобальта реакция ускоряется при добавлении уксусного альдегида. Какова его роль?

**47.** При нагревании бензоата калия в автоклаве при 450...500 °С в присутствии иодида кадмия в атмосфере углекислого газа образуется терефталат калия. Какой ещё продукт образуется? Напишите механизм этой реакции.

**48.** Одним из важных методов получения терефталевой кислоты является реакция изомеризации калиевой соли фталевой кислоты в присутствии оксида углерода (IV) при высокой температуре и давлении. Предложите механизм реакции.

**49.** Приведите химические реакции, позволяющие различить следующие пары веществ: а) *n*-хлорбензойная кислота и бензоилхлорид; б) *n*-аминобензойная кислота и *n*-метоксибензамид; в) метилбензоат и *n*-метилбензойная кислота.

**50.** Предложите способ разделения химическими методами смеси *n*-толуиловой кислоты с *n*-толуидином, *n*-нитротолуолом и *n*-крезолом.

**51.** Предложите схему получения 1-нафтальдегида и *n*-фенилендиакриловой кислоты.

**52.** Расположите приведённые ниже углеводороды в порядке лёгкости окисления кислородом в присутствии катализатора: нафталин, бензол, антрацен, пентацен, фенантрен.

**53.** При пропускании воздуха через раствор бензола в уксусной кислоте в присутствии хлорида палладия (II) образуется фенилацетат, из которого при гидролизе выделяют фенол. Как проходит эта реакция?

**54.** Стирол можно получить из бензола и этилена в присутствии хлорида палладия (II) при пропускании воздуха. Часто кроме хлорида палладия (II) используют хлорид меди (II). Какова роль хлорида меди(II)?

**55.** Как получить фенол из циклогексилбензола? Напишите уравнения реакций и предложите условия для их проведения.

**56.** Какое строение имеют гидропероксиды, получающиеся при аутоокислении декалина и тетралина?

**57.** Ацетофенон и метилфенилметанол являются исходными веществами для промышленного синтеза стирола. Предложите способ их получения из этилбензола.

**58.** 2-Нафтол и его производные, не содержащие заместителей в положении 1, при действии раствора хлорида железа (III) количественно превращаются в производные 2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтила. Предложите механизм этой реакции.

**59.** 1-Этоксинафталин в растворе нитробензола при комнатной температуре гладко превращается в 4,4'-диэтокси-1,1'-бинафтил. Объясните механизм образования этого продукта.

**60.** При окислении бензола воздухом в присутствии оксидов ванадия и молибдена до малеинового ангидрида в качестве побочного продукта выделен 1,4-бензохинон. Можно ли из него получить малеиновый ангидрид?

**61.** Какие образуются фталевые кислоты при окислении 1-нитронафталина, 2-нафтиламина, 1-нафтола, 7-гидрокси-1,3-нафталиндисульфокислоты?

**62.** Почему окисление 2-метилнафталина кислородом воздуха в присутствии катализатора приводит к 2-нафталинкарбоновой кислоте, а хромовой смесью к 2-метил-1,4-нафтохинону?

**63.** Диангидрид 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты используется в синтезе красителей и полимеров. Предложите условия его получения из ацефтаена.

**64.** Предложите метод синтеза 1,2-антрахинондикарбоновой кислоты, 1,2,3,4-антрахинонтетракарбоновой кислоты.

**65.** При сульфировании 1,2-бензантрахинона образуются моносulьфо кислоты, содержащие сульфо группу в конденсированном бензольном кольце. Каким образом можно это доказать экспериментально?

**66.** При окислении фенантрена в щелочной среде получается главным образом 9-флуоренон. Объясните, как могло образоваться это вещество.

**67.** Предложите способы синтеза пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты и 2-фенилимидазол-4,5-дикарбоновой кислоты.

**68.** Предложите несколько технических способов производства бензойной кислоты.

**69.** Каким путём удобнее получать *o*-нитробензальдегид? Какой способ Вы рекомендовали бы для промышленного использования?

**70.** Как из толуола можно получить а) *m*-хлорбензойную кислоту; б) коричную кислоту; в) 2-фенилбензимидазол; г) бензиловый эфир бензойной кислоты; д) 2-(*n*-аминофенил)бензотиазол; е) флороглюцин.

**71.** Как получить следующие кислоты: а) мезитилуксусную; б) *n*-бромдифенилуксусную с помощью бензилцианида; в) 2-нафтойную; г) 2-нафтилуксусную?

**72.** Предложите схемы получения: а) 4-трифтор-метилантрахиноновой кислоты; б) 2-гидрокси-3-амино-5-хлорбензойной кислоты; в) 3-йодбензойной кислоты?

**73.** Получите несколькими способами 4,4'-диамино-дифениламин. Какой из них следует использовать в промышленности?

**74.** Покажите, как из нафталина можно получить: а) 2-амино-5-нитробензойную кислоту; б) 1,2-нафтимидазол; в) 3-амино-2-нафтол; г) 6-бром-2-нафтол.

**75.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых бензойную кислоту можно превратить в: а) бензиловый спирт; б) бензамид; в) бензонитрил; г) фенилбензоат; д) *m*-нитробензойлхлорид; е) циклогексанкарбоновую кислоту; ж) фенол; з) анилин.

**76.** Укажите возможные стадии и их последовательность при синтезе из толуола и других неорганических реагентов: а) фенилуксусной кислоты; б) *m*-хлорбензойной кислоты; в) *n*-хлорбензойной кислоты; г) *n*-хлорфенилуксусной кислоты.

**77.** Предложите реакции для выявления различия в структуре следующих соединений: а) *n*-хлорбензойная кислота, *n*-хлорбензиловый спирт; б) *n*-нитробензойная кислота, *n*-нитробензиловый спирт, *n*-нитрофенилбензоат; в) бензонитрил, бензамид, *n*-аминобензойная кислота.

**78.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно приведённые ниже соединения превратить в бензойную кислоту: а) толуол; б) бензонитрил; в) бензотрихлорид; г) нафталин; д) ацетофенон.

**79.** Как из *m*-ксилола и метилянтарной кислоты получить 1,2,7-триметил-4-метокси нафталин?

**80.** Предложите реагенты и условия реакции для превращения толуола в: а) фенол; б) бензальдегид; в) бензоилхлорид; г) бензотрифторид; д) бензол; е) терефталевую кислоту.

**81.** Получите из нафталина 1-тетралон.

**82.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно превратить в фенол: а) этилбензол; б) изопропилбензол; в) циклогексанон; г) хлорбензол; д) бензол; е) бензонитрил.

**83.** Укажите с какими реагентами будет взаимодействовать бензойная кислота и напишите уравнение реакций: а) KOH; б) CaO; в) NH<sub>3</sub> (водный); г) H<sub>2</sub>/Pt; д) PCl<sub>5</sub>; е) Br<sub>2</sub>/Fe; ж) HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; з) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паушкин, Я.М. Технология нефтехимического синтеза / Я.М. Паушкин, С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова. – М. : Химия, 1973. – Ч. I. – 444 с. ; 1975. – Ч. II. – 352 с.
2. Белов, П.С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П.С. Белов. – 2-е изд. М. : Химия, 1982. – 280 с.
3. Брацыхин, Е.А. Технология пластических масс / Брацыхин Е.А., Шульгина Э.С. – 3-е изд. – Л. : Химия, 1982. – 328 с.
4. Рейхсфельд, В.О. Оборудование производств основного органического синтеза и синтетических каучуков / В.О. Рейхсфельд, Л.Н. Еркова. – Л. : Химия, 1974. – 440 с.
5. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – 3-е изд. – Л. : Химия, 1981. – 560 с.
6. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. – 2-е изд. – М. : Химия, 1980. – 255 с.
7. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л. : Химия, 1971. – Т. 1 – 3.
8. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
9. Арис, Р. Анализ процессов в химических реакторах / Р. Арис ; пер. с англ. ; под ред. И.И. Иоффе. – Л. : Химия, 1967. – 328 с.
10. Вейлас, С. Химическая кинетика и расчёты промышленных реакторов / С. Вейлас ; пер. с англ. ; под ред. П.А. Семёнова. – М. : Химия, 1967. – 414 с.
11. Ганкин, В.Ю. Технология оксосинтеза / В.Ю. Ганкин, Г.С. Гуревич. – Л. : Химия, 1981. – 269 с.
12. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е.Т. Де-нисов. – М. : Высшая школа, 1978. – 367 с.
13. Левеншпиль, О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль ; под ред. М.Г. Слинько ; пер. с англ. – М. : Химия, 1969. – 621 с.
14. Тимофеев, В.С. Системные закономерности в технологии основного органического синтеза / В.С. Тимофеев. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1981. – 107 с.
15. Ситтиг, М. Процессы окисления углеводородного сырья / М. Ситтиг ; под ред. С.Е. Гудкова ; пер. с англ. – М. : Химия, 1970. – 300 с.
16. Балашов, М.И. Совмещённые процессы в химической технологии / М.И. Балашов, В.С. Тимофеев, Ю.А. Писаренко. – М. : Знание, 1986. – 32 с.
17. Тимофеев, В.С. Технология основного органического синтеза / В.С. Тимофеев, С.В. Львов. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1981. – 94 с.
18. Адельсон, С.В. Технология нефтехимического синтеза / С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова, Я.М. Наумкин. – М. : Химия, 1985. – 607 с.

19. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы / Л.А. Серафимов, В.С. Тимофеев, Ю.А. Писаренко, А.В. Солохин. – М. : Химия, 1993. – 416 с.
20. Уёмов, А.И. Системный подход и общая теория систем / А.И. Уёмов. – М. : Мысль, 1978. – 272 с.
21. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес ; под ред. В.С. Бескова ; пер. с англ. – М. : Мир, 1989. – Ч. 1. – 301 с. ; Ч. 2. – 361 с.
22. Фальбе, Ю. Синтезы на основе окиси углерода : пер. с нем. / под ред. Н. С. Имянитова. – Л. : Химия, 1971. – 216 с.
23. Хайлов, В.С. Введение в технологию основного органического синтеза / В.С. Хайлов, Б.Б. Брандт. – Л. : Химия, 1969. – 555 с.
24. Бесков, В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 452 с.
25. Гутник, С.П. Примеры и задачи по технологии органического синтеза / С.П. Гутник, Г.Л. Кадоркина, В.Е. Сосонко. – М. : Химия, 1984. – 192 с.
26. Общая химическая технология органических веществ / Д.Д. Зыков, В.А. Деревицкая, Е.Б. Простянская и др. – М. : Химия, 1966. – 608 с.
27. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М. : Химия, 1981. – 608 с.
28. Лисицын, В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов / В.Н. Лисицын. – М. : Химия, 1987. – 368 с.
29. Новые процессы органического синтеза / Б.Р. Серебряков, Р.М. Масагутов, В.Г. Правдин и др. ; под ред. С.П. Черных. – М. : Химия, 1989. – 400 с.
30. Смирдович, Е.В. Технология переработки нефти и газа / Е.В. Смирдович. – М. : Химия, 1980. – 328 с.
31. Соколов, В.З. Производство и использование ароматических углеводов / В.З. Соколов, Г.Д. Харлампович. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
32. Соколов, В.С. Практические работы по химической технологии / В.С. Соколов. – М. : Гуман. изд. центр ВЛАДОС, 2004. – 271 с.
33. Эрих, В.Н. Химия нефти и газа / В.Н. Эрих. – М. : Химия, 1969. – 284 с.
34. Юкельсон, И.И. Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. – М. : Химия, 1968. – 848 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ .....	4
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ОКИС- ЛЕНИЯ ...	4
2. РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ .....	7
2.1. Теоретические основы процесса .....	7
2.2. Окисление углеводов в гидропероксиды .....	14
2.3. Окисление парафинов .....	15
2.4. Окисление нафтонов и их производных .....	21
2.5. Окисление метилбензолов в ароматические кисло- ты	28
2.6. Окисление ненасыщенных альдегидов и спиртов	33
3. ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ .....	38
3.1. Теоретические основы процесса .....	38
3.2. Окисление олефинов по насыщенному атому угле- рода .....	42
3.3. Окислительный аммонолиз углеводов .....	44
3.4. Синтез фталевого, малеинового и других цикличе- ских ангидридов ...	48
3.5. Производство этиленоксида .....	51
4. ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	55
4.1. Эпоксидирование ненасыщенных соединений..	55
4.2. Окисление и окислительное сочетание олефинов при катализе комплексами металлов...	59
Задачи для самостоятельного решения..	66
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	77